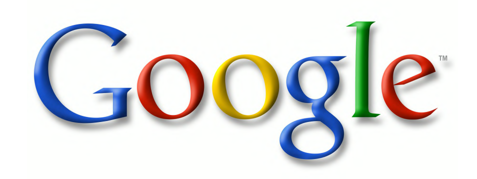



NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06275200 5

PAF
Annale

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

HUITIÈME SÉRIE.

1908.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

HUITIÈME SÉRIE.

1908.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM.

MASCART ET HALLER.

HUITIÈME SÉRIE. — TOME XIV.

PARIS,

MASSON ET CIE, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,

Boulevard Saint-Germain, 120

(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,

Quai des Grands-Augustins, 55.

—

1908

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

CONDITIONS DE POSSIBILITÉ DE CERTAINES RÉACTIONS FORMANT DES SYSTÈMES MONOVARIANTS;

PAR M. CAMILLE MATIGNON.

Systèmes monovariants constitués par gaz et solides.

Dans ses *Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques* (¹), M. Le Chatelier a rapproché les transformations physico-chimiques des phénomènes mécaniques, généralisant ainsi l'idée fondamentale de Sainte-Claire Deville : l'assimilation des phénomènes chimiques aux phénomènes physiques. Guidé par cette analogie, il a été ainsi conduit à introduire la notion de facteur d'équilibre, à énoncer les lois générales du déplacement de l'équilibre et à condenser dans son important travail une foule d'idées nouvelles sur les équilibres, idées applicables en fait à un grand nombre de réactions chimiques qui sont la plupart théoriquement réversibles.

Dans le Chapitre relatif aux tensions de dissociation, M. Le Chatelier s'exprime ainsi (²) :

« La formule approchée de l'équilibre pour des dissocia-

(¹) Paris, Dunod, 1888, et *Annales des Mines*, 8ᵉ série, t. XIII, 1888, 157-382.

(²) *Ibid.*, p. 193.

tions du type carbonate de chaux est

$$0{,}002 \log_n P - \frac{Q}{T} = K$$

(P est la pression de dissociation évaluée en kilogrammes par mètre carré, à la température absolue T; Q la chaleur exprimée en grandes calories, absorbée par la mise en liberté de 1 molécule-gramme à l'état gazeux et K une constante). On déduit des courbes de tensions de dissociation les valeurs suivantes de K :

Corps dissociés.	$\frac{Q}{T}$.	K.
Pd^2H	0,0230	0,0415
CO^3Ca	0,0234	0,0419
IrO^2	0,0243	0,0428
C^6Az^6, $Ca(OH)^2$, $ZnCl^2 6AzH^3$	0,0278	0,0463
$CaI^2 6AzH^3$	0,0287	0,0472
$AgCl 3AzH^3$	0,0291	0,0476

On voit qu'ici, comme dans le cas de la vaporisation, les valeurs de K varient peu, quoique notablement plus. Mais il est impossible de décider si ces variations sont réelles ou résultent seulement des erreurs de mesures toujours très grandes dans ces expériences. Les trois premiers corps Pd^2H, CO^3Ca et IrO^2 sont les seuls pour lesquels les courbes de tension de dissociation soient déterminées avec une précision relative; les variations de la constante sont relativement faibles, elles n'atteignent pas 2 pour 100 en plus ou en moins de la valeur moyenne 0,0421. Les causes d'erreurs que comportent les expériences sur les corps que j'ai laissés de côté sont les suivantes.

Le paracyanogène, qui a été étudié par MM. Troost et Hautefeuille, donne, d'après ces savants, des tensions trop faibles aux basses températures à cause de la lenteur de la transformation et beaucoup trop fortes aux températures élevées à cause de la décomposition du cyanogène avec mise en liberté d'azote.

L'hydrate de chaux se prêterait à des expériences assez précises si l'on réussissait à éviter d'une façon complète la condensation de l'eau dans le manomètre, mais je n'ai pu y arriver.

Les chlorures ammoniacaux ont été étudiés par M. Isambert à une époque à laquelle on ne soupçonnait pas encore la lenteur extrême avec laquelle les tensions de dissociation s'établissent. Ces expériences, qui ont eu une importance considérable en donnant la démonstration définitive de la loi des tensions fixes de dissociation, ont, en général, été conduites trop rapidement pour donner avec certitude la valeur absolue de cette tension de dissociation. J'ai essayé de reprendre quelques-unes de ces expériences en maintenant très longtemps les températures stationnaires ; j'ai obtenu des résultats voisins de ceux de M. Isambert, mais présentant des irrégularités que je n'ai pu arriver à faire disparaître ; aussi ai-je abandonné cette étude.

La valeur moyenne de la constante des tensions de dissociation, 0,0421, diffère peu de celle des tensions de vapeur 0,0406. Il en résulte que les courbes relatives à ces deux phénomènes sont sensiblement parallèles entre elles. Le fait avait déjà été signalé par M. Isambert, qui avait rapproché les courbes de ces chlorures ammoniacaux de celle de la vapeur d'eau. Il résulte, en outre, de cette égalité des constantes l'égalité des chaleurs latentes de vaporisation et de dissociation des corps qui, à la même température, ont les mêmes tensions de vapeur et de dissociation.

Enfin cette loi est d'accord avec ce fait bien connu que la stabilité d'un corps est d'autant plus grande que sa chaleur de formation est plus élevée. Si elle était rigoureusement exacte, il en résulterait que les températures absolues de dissociation seraient rigoureusement proportionnelles aux chaleurs latentes de dissociation. En fait cette proportionnalité n'est qu'approchée.

Quelque approximative que soit la loi, elle est néanmoins susceptible d'applications importantes et peut conduire à la prévision d'un certain nombre de faits intéressants. Les composés métalliques pouvant se dissocier d'une façon analogue au carbonate de chaux sont extrêmement nombreux ; je citerai les oxydes, carbonates, sulfates, azotates. La chaleur de formation de tous ces corps est connue ; on peut donc en déduire leur température approximative de dissociation et, par suite, les conditions de formation et de destruction de ces composés. »

M. Le Chatelier a appliqué ensuite cette méthode d'investigation à l'oxyde d'argent; il a pu, en opérant sous pression, réaliser la combinaison directe de l'oxygène avec le métal et obtenir un produit d'oxydation que M. Güntz a reconnu plus tard être le sous-oxyde Ag^4O [1].

Dans un cours fait au Collège de France en 1898-1899 sur la thermochimie et ses applications, je m'étais attaché à calculer les chaleurs non compensées d'un certain nombre de réactions isothermiques en utilisant leur réversibilité dans une certaine zone de température.

C'est ainsi que je fus amené, dans le cas des systèmes monovariants, à examiner en particulier les réactions d'addition du gaz ammoniac avec les sels métalliques, réactions qui présentent l'avantage d'avoir leur zone de réversibilité dans le voisinage de la température ordinaire, c'est-à-dire à une température où l'on peut déterminer expérimentalement la chaleur de réaction.

Considérons, par exemple, la réaction suivante :

$$\mathrm{Li\,Cl_{sol.} + Az\,H^3_{gaz.} \rightleftharpoons Li\,Cl, Az\,H^3_{sol.}}$$

s'effectuant isothermiquement à la température ordinaire, soit 15° ou 288° absolus. La chaleur non compensée qui lui correspond est égale à l'expression

$$Q - T(S_a - S_b),$$

(1) *Comptes rendus,* t. CXXVIII, 1899, p. 996.

dans laquelle Q désigne la chaleur dégagée à 15°, T la température absolue de la réaction 288° et $S_a - S_b$ la variation d'entropie correspondant au passage de l'état final *b* à l'état initial *a*.

M. Bonnefoi (¹), qui a soigneusement étudié la dissociation de ce système monovariant, a reconnu que la pression de dissociation devenait égale à la pression atmosphérique à la température absolue de 386°. Pour calculer $S_a - S_b$, il suffira d'appliquer le principe de Carnot au cycle suivant de transformations réversibles. Chauffer $LiCl\,AzH^3$ de 288° à 386°, effectuer alors la dissociation sous la pression atmosphérique $(H - \varepsilon)$, puis refroidir séparément les produits de décomposition depuis 386° jusqu'à 288°. En appliquant au même cycle le principe de l'équivalence, on relie les chaleurs de formation à 386° et 288°, et l'on obtient finalement les valeurs suivantes pour la variation d'entropie et la chaleur non compensée :

$$S_a - S_b = \frac{Q}{386} - \Sigma(c_a - c_b)\left(L\,\frac{386}{288} - \frac{98}{386}\right),$$

$$Q - T(S_a - S_b) = Q\,\frac{386 - 288}{386} + \Sigma(c_a - c_b)288\left(L\,\frac{386}{288} - \frac{98}{386}\right);$$

c_a et c_b désignent les chaleurs spécifiques moléculaires des termes de l'état initial et de l'état final, supposées constantes entre 288° et 386°.

A la température de 386°, où la réaction chimique s'effectue d'une façon réversible sous la pression atmosphérique, la chaleur non compensée est nulle,

$$Q - T(S_a - S_b) = 0,$$

et par suite la variation d'entropie correspondante

$$S_a - S_b = \frac{Q}{T}.$$

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXIV, 1897, p. 772.

M. Bonnefoi a trouvé $Q = 11^{Cal},982$ à la température absolue de 386°; par suite

$$S_a - S_b = \frac{11,982}{386} = 0^{Cal},031.$$

Isambert et plus récemment M. Bonnefoi ont étudié expérimentalement la dissociation de combinaisons ammoniacales et mesuré leur chaleur de formation. J'ai pu, en utilisant leurs résultats, calculer la variation d'entropie $\frac{Q}{T}$ correspondant à la combinaison d'une molécule-gramme de gaz ammoniac à une température absolue T où la pression de dissociation est égale à la pression atmosphérique (¹) :

Composés.	Produits de la dissociation.	Q.	T.	$\frac{Q}{T}$.
		Cal	o	Cal
$ZnCl^2.6AzH^3$ (²)	$ZnCl^2.4AzH^3 + 2AzH^3$	11	332	0,0331
$ZnCl^2.4AzH^3$ (²)	$ZnCl^2.2AzH^3 + 2AzH^3$	11,9	363	0,0328
$CaCl^2.8AzH^3$ (²)	$CaCl^2.4AzH^3 + 4AzH^3$	9,9	305	0,0325
$CaCl^2.4AzH^3$ (²)	$CaCl^2.2AzH^3 + 2AzH^3$	10,29	315	0,0327
$CaCl^2.2AzH^3$ (²)	$CaCl^2. + 2AzH^3$	14,03	453	0,031
$2(AgCl.3AzH^3)$ (²)	$2AgCl.3AzH^3 + 3AzH^3$	9,5	293	0,0324
$2AgCl.3AzH^3$ (²)	$2AgCl + 3AzH^3$	11,58	341	0,0339
$MgCl^2.6AzH^3$ (²)	$MgCl^2.2AzH^3 + 4AzH^3$	13,07	415	0,0315
$PdI^2.4AzH^3$ (²)	$PdI^2.2AzH^3 + 2AzH^3$	12,88	383	0,0336
$PdCl^2.4AzH^3$ (²)	$PdCl^2.2AzH^3 + 2AzH^3$	15,56	483	0,0322
$LiCl.4AzH^3$ (³)	$LiCl.3AzH^3 + AzH^3$	8,88	285	0,0311
$LiCl.3AzH^3$ (³)	$LiCl.2AzH^3 + AzH^3$	11,01	332	0,0331
$LiCl.2AzH^3$ (³)	$LiCl.AzH^3 + AzH^3$	11,6	357	0,0316
$LiCl.AzH^3$ (³)	$LiCl + AzH^3$	11,98	386	0,0310

Toutes ces valeurs de $\frac{Q}{T}$ ne s'éloignent pas sensiblement de leur valeur moyenne $0^{Cal},032$.

MM. Baud et Bouzat, qui ont étudié depuis trois autres

(¹) MATIGNON, *Comptes rendus*, t. CXXVIII, 1899, p. 103.

(²) ISAMBERT, *Annales de l'École normale*, 1868, p. 129. — *Comptes rendus*, t. LXXXVI, 1878, p. 968; t. XCI, 1880, p. 768.

(³) BONNEFOI, *Annales de Chimie et de Physique*, 7ᵉ série, t. XXIII, 1901, p. 317.

composés salins ammoniacaux, ont également trouvé pour $\frac{Q}{T}$ des valeurs voisines de $0^{Cal},032$:

Composés.	Produits de la dissociation.	Q.	T.	$\frac{Q}{T}$.
		Cal	o	Cal
$AlCl^3.9AzH^3$ (1)	$AlCl^3.6AzH^3 + 3AzH^3$ ..	8,27	258,4	0,032
$CuCl^2.6AzH^3$ (2)	$CuCl^2.4AzH^3 + 2AzH^3$ ..	11,15	363	0,031
$CuCl^2.4AzH^3$ (2)	$CuCl^2.2AzH^3 + 2AzH^3$ ..	13,3	413	0,032

Ainsi, tandis que les températures de dissociation, sous la pression atmosphérique, oscillent de 285° à 483°, les valeurs expérimentales de $\frac{Q}{T}$ s'éloignent peu de $0^{Cal},032$. Cette constance est d'autant plus remarquable que la détermination des pressions de dissociation est délicate et que, d'autre part, les chaleurs de combinaison ont été mesurées à la température ordinaire et non à la température de dissociation.

La constance du rapport $\frac{Q}{T}$, ainsi vérifiée pour la pression atmosphérique, s'étend évidemment à une pression quelconque, puisque la pression atmosphérique ne présente pas avec le phénomène de dissociation la moindre singularité.

On peut condenser ce fait expérimental dans l'une ou l'autre des lois suivantes :

Les chaleurs de combinaison des composés salins ammoniacaux, à partir des produits de leur dissociation (rapportées à une molécule gazeuse), sont proportionnelles aux températures absolues correspondant à une même pression de dissociation, la pression atmosphérique par exemple.

Ou bien encore :

Quand ces systèmes semblables se dissocient sous une même pression de dissociation, la variation d'entropie,

---

(1) BAUD, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. I, 1904, p. 8.
(2) BOUZAT, *Id.*, 7e série, t. XXIX, 1903, p. 305.

correspondant à un même volume gazeux, reste constante. La valeur de la constante est égale à $0^{Cal},032$ quand une molécule-gramme gazeuse est mise en liberté d'une façon réversible sous la pression atmosphérique.

La loi précédente n'est qu'un cas particulier de la loi entrevue par M. Le Chatelier; elle montre que la constante d'intégration K, dans sa formule approchée de l'équilibre, peut être considérée comme constante dans le cas des systèmes monovariants formés par les combinaisons salines ammoniacales

$$0,002 \log_n P - \frac{Q}{T} = K.$$

La constance de $\frac{Q}{T}$ pour une même valeur de P entraîne nécessairement la constance de K. On trouve ainsi que K est égal à 0,505 :

$$0,002 \log_n P - \frac{Q}{T} = 0,505.$$

Si l'on considère deux systèmes A et B satisfaisant à la loi précédente, et si T_A et T_B sont les températures correspondant à une même pression de dissociation P, on a, quel que soit P,

$$\frac{T_A}{T_B} = \frac{Q_A}{Q_B}.$$

Si Q_A et Q_B varient peu avec la température, et cela sera toujours vrai dans un intervalle de température assez restreint, alors le rapport $\frac{T_A}{T_B}$ restera sensiblement constant.

Il convient de rapprocher ces résultats de ceux obtenus antérieurement par M. Le Chatelier. Dans l'examen de huit systèmes monovariants différents, il a obtenu pour $\frac{Q}{T}$ des valeurs oscillant entre $0^{Cal},023$ et $0^{Cal},029$. En se limitant aux combinaisons ammoniacales, on obtient au contraire des valeurs sensiblement constantes, qui ne comportent avec $0^{Cal},032$ que des écarts de l'ordre des erreurs d'expériences. Dans ce dernier cas, les chaleurs

de combinaison sont mesurées au calorimètre à une température voisine de la température normale; dans le cas de l'oxyde d'iridium, par exemple, les températures de dissociation sont fort éloignées de la température ordinaire, les expériences sont beaucoup plus délicates par suite de la difficulté de maintenir bien constante une température élevée.

Les valeurs de Q déterminées par la formule de Clapeyron

$$Q = 0{,}002 \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \log \frac{P_1}{P_2}$$

peuvent présenter des erreurs considérables en rapport avec les erreurs commises dans la détermination expérimentale de $T_1 - T_2$.

D'autre part, la chaleur de formation, mesurée à la température ordinaire, ne donne qu'un renseignement grossier sur la chaleur dont on a besoin, par suite de l'ignorance où nous sommes sur la variation de la chaleur spécifique de la plupart des corps avec la température.

Il est donc impossible, avec ces documents, de décider si la constance $0^{\text{Cal}},032$ doit s'étendre aux autres systèmes monovariants ou bien à certains groupes de systèmes monovariants constitués par des composés de même type. Dans ce dernier cas, la loi de constance de la variation d'entropie, ou, suivant la forme de M. Le Chatelier, la loi de l'égalité des constantes d'intégration, ne s'appliquerait qu'à chacun de ces sous-groupes, la constance variant d'un groupe à l'autre.

C'est à cette dernière conclusion minima qu'il paraissait prudent de se rallier au moins provisoirement, conclusion qui se trouvait d'accord avec un travail théorique de M. Darzens [1]. Ce savant a démontré que la différence d'entropie moléculaire $M \int_B^A \frac{dQ}{T}$ entre deux états désignés

---

[1] *Comptes rendus*, t. CXXIII, 1896, p. 940.

par A et B est la même pour tous les corps ayant des constitutions moléculaires semblables, pourvu qu'on les compare dans des états correspondants. M. Darzens a déduit ce théorème de l'équation caractéristique de Van der Waals, en y joignant la loi expérimentale de Sydney Young [1], d'après laquelle les constantes critiques P_c, V_c et T_c satisfont très exactement à la relation

$$M \frac{P_c V_c}{T} = \text{const.}$$

pour un même groupe de corps ayant des constitutions moléculaires semblables, et en supposant en outre que ces corps ont la même chaleur spécifique moléculaire à volume constant.

Quoi qu'il en soit, j'avais développé, dans le cours de 1898-1899, quelques-unes des applications qui pourraient être faites à l'étude des phénomènes chimiques en admettant dans une première approximation que tous les systèmes monovariants dans lesquels n'interviennent que des solides et un corps gazeux pourraient se grouper autour d'un certain nombre de constantes d'ailleurs assez voisines les unes des autres.

M. de Forcrand [2], dont les élèves, MM. Bonnefoi et Baud, avaient fourni des données expérimentales soignées pour la vérification de la constante $\frac{Q}{T} = 0^{Cal},032$, s'est demandé si la même constante ne pourrait pas s'appliquer au phénomène de la vaporisation. On sait, en effet, d'après la loi de Trouton, que le rapport de la chaleur de vaporisation moléculaire L, à la température absolue d'ébullition T sous la pression atmosphérique, est une quantité sensiblement constante toutes les fois que les liquides

(1) *Phil. Mag.*, novembre 1890 et janvier 1894.

(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XXVIII, 1903, p. 384 et 531; t. XXIX, 1903, p. 1.

n'éprouvent pas de changements moléculaires au moment de leur ébullition.

Ce nombre voisin de $0^{Cal},021$, d'après des recherches soignées de M. Longuinine, est nécessairement distinct de la valeur $0^{Cal},032$; mais, en remplaçant la chaleur de volatilisation d'un corps liquide par la chaleur de sublimation du même corps solide, on retrouve la même constante $0^{Cal},032$.

M. de Forcrand en a donné la démonstration pour le gaz carbonique, dont on connaît la chaleur de sublimation ainsi que la température de sublimation sous la pression atmosphérique.

Pour tous les autres corps, M. de Forcrand a remplacé la chaleur de sublimation par la somme des chaleurs de fusion et de vaporisation et la température normale de sublimation par la température d'ébullition du liquide. Dans ces conditions, toutes les valeurs de $\frac{L+S}{T}$ lui ont fourni des nombres oscillant autour d'une valeur moyenne $0^{Cal},030$:

$$\frac{L+S}{T} = 0^{Cal},030.$$

Cette relation, qui donne commodément une valeur approchée de la somme des chaleurs moléculaires de fusion et de solidification des corps quand on connaît leur température absolue, rend de grands services dans le calcul de la chaleur chimique, dont Berthelot a recommandé l'évaluation afin d'obtenir une grandeur se rapprochant de la chaleur non compensée et permettant dans beaucoup de cas de se rendre compte de la possibilité d'une réaction.

M. de Forcrand a fait d'ailleurs d'intéressantes applications de la formule précédente pour déterminer soit le poids moléculaire d'un corps, soit sa température d'ébullition.

Enfin, dans le même Mémoire, M. de Forcrand, admettant

la généralité de la loi de constance de variation d'entropie, en a fait une application ingénieuse à l'établissement de la formule des hydrates des gaz.

En dehors des sels ammoniacaux que j'avais examinés autrefois et auxquels je m'étais limité afin de ne considérer que des valeurs de $\frac{Q}{T}$ présentant une exactitude suffisante et certaine, M. de Forcrand a discuté soigneusement des données, quelquefois contradictoires, relatives à certains hydrates salins, et il a considéré comme valeurs les plus probables pour $\frac{Q}{T}$ les nombres suivants :

Composés.	Corps dissociés.	$\frac{Q}{T}$.
		Cal
$SrCl^2.6H^2O$	$SrCl^2.4H^2O + 2H^2O$.....	0,0312
$Po^4Na^2H.7H^2O$	$Po^4Na^2H + 7H^2O$.......	0,0314
$Ca(OH)^2$	$CaO + H^2O$.............	0,0306
$SO^4Cu.5H^2O$	$SO^4Cu.3H^2O + 2H^2O$...	0,031

On voit que ces valeurs ne s'éloignent pas sensiblement de la constante $0^{Cal},032$.

Quoi qu'il en soit, les quelques vérifications nouvelles apportées par M. de Forcrand étaient insuffisantes pour regarder la loi de constance de variation d'entropie comme absolument générale et assise sur une base expérimentale suffisante.

M. Bouzat, qui avait suivi mes leçons de 1899, s'est attaché à fournir une démonstration de la généralité de cette loi.

Nous avons vu précédemment que, si l'on considère deux systèmes monovariants A et B du type des combinaisons ammoniacales, en appelant T_A et T_B deux températures pour lesquelles ces deux systèmes ont même pression de dissociation, on a la relation

$$\frac{T_A}{T_B} = \frac{Q_A}{Q_B},$$

de telle sorte que le rapport $\frac{T_A}{T_B}$ doit être sensiblement constant dans une échelle de température assez restreinte pour que les variations de Q_A et Q_B soient négligeables.

M. Bouzat [1] a démontré que, si $\frac{Q}{T}$ a la même valeur pour une même pression de dissociation dans les deux systèmes A et B, le rapport $\frac{T_A}{T_B}$ est constant quelle que soit la pression. La proposition inverse est également exacte. La constance du rapport $\frac{Q}{T}$ entraîne celle du rapport $\frac{T_A}{T_B}$. Les deux propositions sont donc équivalentes.

On aperçoit tout de suite l'intérêt de cette nouvelle expression de la loi de constance de variation d'entropie. La vérification, sous cette deuxième forme, a l'avantage de ne pas porter seulement sur une pression particulière comme la pression atmosphérique, mais d'embrasser tout l'intervalle dans lequel les mesures ont été faites.

M. Bouzat a comparé tous les systèmes bien étudiés dans lesquels un corps solide donne naissance par dissociation à un corps solide et à un corps gazeux. Il a montré facilement par l'examen de 36 courbes de dissociation que le rapport $\frac{T_A}{T_B}$ pour deux d'entre elles était très sensiblement constant et que toutes ces courbes se trouvaient être, par suite homologues de l'une quelconque d'entre elles. Les faibles écarts obtenus dans les diverses valeurs de $\frac{T_A}{T_B}$ correspondent exactement à l'ordre de grandeur des expériences.

L'auteur a finalement énoncé la proposition suivante, généralisation de celle que j'avais énoncée précédemment : Si l'on range dans un même groupe tous les systèmes monovariants dans lesquels un corps solide se dissocie en un corps solide et en un corps gazeux, la variation d'entro-

---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. IV, 1905, p. 145.

pie qui résulte de la mise en liberté d'une molécule gazeuse sous une pression déterminée est la même pour tous les systèmes du groupe.

Il résulte donc, de l'étude de M. Bouzat, que toutes les courbes de dissociation se rapportant au système général

$$\text{sol.} + \text{gaz.} \rightleftharpoons \text{sol.}$$

forment dans le plan un réseau de courbes homologues. Je désignerai ces courbes sous le nom de *courbes* α.

Remarquons de suite que, d'après la formule de Clapeyron, on a, en négligeant le volume des solides,

$$\frac{Q}{T} = \frac{R}{E}\frac{1}{p}T\frac{dp}{dT}.$$

Si donc on coupe toutes ces courbes par une même horizontale, on obtient une série de points correspondants pour lesquels on a

$$T\frac{dp}{dT} = \text{const.},$$

ou encore

$$T \tan\theta = \text{const.},$$

en désignant par θ l'angle formé par les tangentes en ces points correspondants avec l'horizontale. Les tangentes de ces angles sont donc inversement proportionnelles aux températures absolues des points correspondants, propriété qui est d'ailleurs une conséquence immédiate de l'homologie.

L'égalité $\frac{T_A}{T_B} = R$ entraîne également la constance du rapport $\frac{Q_A}{Q_B}$. On peut en déduire facilement une relation entre les capacités calorifiques de deux systèmes A et B entre deux températures correspondantes.

Pour tous les corps solides qui se dissocient en donnant un gaz et un solide, on pourra appeler *températures correspondantes* celles qui donnent une même pression de

dissociation et l'on peut alors énoncer la proposition suivante : Aux températures correspondantes, les chaleurs de dissociation varient proportionnellement d'un système à l'autre.

ÉQUATION GÉNÉRALE DES COURBES α.

Comme nous le verrons par la suite, pour tous les systèmes monovariants du type

$$A_{gaz.} + B_{sol.} + \ldots + C_{sol.} \rightleftharpoons A'_{sol.} + \ldots + C'_{sol.} + Q,$$

on peut donner l'équation générale des courbes de dissociation, si l'une d'entre elles a été préalablement étudiée expérimentalement.

J'ai utilisé les tensions de dissociation de la combinaison $AzH^4Cl.3AzH^3$, mesurées par M. Troost [1] pour déterminer les valeurs des paramètres dans l'équation générale

$$\log p = a + \frac{b}{T} + c \log T;$$

j'ai obtenu les valeurs suivantes :

$$a = -\ 209,365,$$
$$b = 6888,4,$$
$$c = 76,418,$$
$$\log p = -\ 209,365 + \frac{6888,4}{T} + 76,418 \log T;$$

p est exprimé en centimètres de mercure.

La pression de dissociation atteint 760^{mm} à la température de $267^{o},6$; on en déduit pour Q à cette température la valeur $8^{Cal},56$:

$$Q = 0^{Cal},032 \times 267,6.$$

Considérons une autre courbe correspondant à un sys-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVIII, 1879, p. 578.

tème B pour lequel $\frac{T_B}{T_A} = R$. La constance de ce rapport, quelle que soit la valeur de p, entraîne pour la deuxième courbe l'équation suivante :

$$\log p = -209,365 - 76,418 \log R + \frac{6888,4}{T} R + 76,418 \log T.$$

On peut remplacer R par son équivalent $\frac{Q_B}{Q_A}$, ces valeurs de Q étant relatives à des températures correspondantes :

$$\log p = -209,365 - 76,418 \log Q_B + 76,418 \log Q_A + \frac{6888,4}{T} \frac{Q_B}{Q_A} + 76,418 \log T.$$

On peut introduire maintenant les chaleurs de réaction correspondant à la pression atmosphérique ; Q_A est égal à $8^{Cal},56$; il vient finalement

$$\log p = -138,108 - 76,418 \log Q_B + \frac{804,71}{T} Q_B + 76,418 \log T.$$

Il serait du plus haut intérêt de faire une étude aussi approfondie que possible d'une courbe α, en poussant fort loin les déterminations aussi bien du côté des faibles que du côté des hautes pressions. Il conviendrait d'opérer avec un système fournissant un gaz se rapprochant autant que possible des gaz parfaits. Cette courbe pourrait d'ailleurs être établie en utilisant plusieurs systèmes, pourvu que les études de chaque système puissent être raccordées par quelques températures correspondantes. Les systèmes dissociables à température élevée serviraient à l'étude des basses pressions, étude qui devrait être poursuivie dans le vide de Crookes, de manière à mesurer des tensions inférieures au $\frac{1}{100}$ de millimètre. Nous verrons par la suite l'importance de ces déterminations. Remarquons qu'il suffirait de fixer seulement quelques points à ces basses pressions pour que la courbe fût suffisamment déterminée.

Cette courbe type, une fois bien établie, rendrait possible l'évaluation de toutes les valeurs de $\frac{Q}{T}$, et, comme $\frac{Q}{T}$ ne dépend que de la pression, elle permettrait de déterminer l'expression de la fonction $\frac{Q}{T} = F(p)$. Toutefois, je le répète, ce n'est que par des expériences où l'on introduirait toute la précision que comporte la technique actuelle, qu'il serait possible de déduire les valeurs de $\frac{Q}{T}$ correspondant à chaque pression avec une approximation suffisante pour les rendre utilisables.

SYSTÈMES MONOVARIANTS CONTENANT UN NOMBRE QUELCONQUE DE CORPS SOLIDES.

On peut se demander si la loi précédente ne subsiste pas tout entière quel que soit le nombre des corps solides dans le système en dissociation.

I. M. Colson [1] a étudié l'action du bisulfate de sodium sur le sel marin et a reconnu, comme on peut le prévoir d'après l'invariance du système, que la pression du gaz chlorhydrique était limitée à chaque température :

$$SO^4Na^2_{sol.} + HCl_{gaz.} \rightleftharpoons SO^4NaH_{sol.} + NaCl_{sol.} + 16^{Cal},9.$$

Les pressions mesurées ont fourni les valeurs suivantes :

T.	P.	
°	mm	mm
283	2	2,5
373	15	15
393	23,5	23
448	77	78
393	24	24

T indique les températures absolues.

---

[1] *Comptes rendus*, t. CXXIII, 1896, p. 1286.

Pour déterminer la température de dissociation sous la pression normale, je compare la courbe précédente à la courbe de $ZnCl^2.4AzH^3$ étudiée par Isambert.

Le chlorure de zinc a une pression de dissociation de 57^{mm} à la température de 304° absolus. En construisant la courbe à l'aide des données précédentes, on trouve que la même pression correspond à 434°. Le rapport $R = \frac{434}{304} = 1,428$. D'autre part, la température normale de dissociation du $ZnCl^2$ est 362°,7; la même température dans l'autre système est par conséquent

$$362°,7 \times 1,428 = 518°.$$

La variation d'entropie $\frac{Q}{T} = 0^{Cal},0326$ rentre donc dans la loi générale.

II. Si la loi de constance de variation d'entropie est bien indépendante du nombre de corps solides, elle doit s'étendre en particulier aux systèmes qui n'en contiennent qu'un seul,

$$\text{sol.} \rightleftharpoons \text{gaz.},$$

c'est-à-dire aux courbes de sublimation. Dans le cas du solide carbonique, on connaît précisément cette courbe et la chaleur de sublimation. M. de Forcrand a déjà montré que le rapport $\frac{Q}{T}$ était alors égal à $0^{Cal},032$ et M. Bouzat a constaté le parallélisme de la courbe avec celles des chlorures ammoniacaux.

Il apparaît donc d'après ces faits, et ceux qui seront examinés par la suite en apporteront la confirmation, que la même valeur de la constante $\frac{Q}{T}$ doit s'étendre aux systèmes monovariants constitués par un gaz et un nombre quelconque de corps solides.

SYSTÈMES MONOVARIANTS SOLIDES SE DISSOCIANT EN DONNANT PLUSIEURS GAZ.

Que devient la loi de constance de variation d'entropie quand un corps solide ou un système de corps solides se dissocie en donnant plusieurs gaz?

Soit, par exemple, le sulfhydrate d'ammoniaque; quand on le chauffe il passe directement de l'état solide à l'état de vapeur en même temps qu'il se dissocie en ses deux constituants gazeux AzH^3 et H^2S :

$$AzH^3_{gaz.} + H^2S_{gaz.} \rightleftharpoons AzH^5S_{sol.}.$$

Ce système forme un système monovariant, puisque, l'ammoniaque et l'hydrogène sulfuré se trouvant toujours dans les proportions moléculaires, il n'existe qu'un constituant indépendant avec deux phases, l'une gazeuse et l'autre solide. Isambert a montré qu'il en était bien ainsi et il a mesuré la tension correspondant à chaque température (1).

Remarquons que ce système ne constitue qu'un cas particulier du système plus complexe où les deux gaz ne sont pas astreints à se trouver en proportions équimoléculaires. Dans ce dernier cas les pressions p_1 et p_2 des deux gaz à l'équilibre satisfont, comme Isambert l'a d'ailleurs vérifié, à la loi d'action de masse

$$p_1 \times p_2 = f(t),$$

c'est-à-dire que le produit des pressions reste constant pour une même température.

Le carbamate d'ammoniaque a été soumis aux mêmes études et aux mêmes vérifications par Isambert (2) :

$$CO^2_{gaz.} + 2\,AzH^3_{gaz.} \rightleftharpoons CO^2.2\,AzH^3_{sol.}.$$

---

(1) *Comptes rendus*, t. XCII, 1881, p. 919.
(2) *Comptes rendus*, t. XCIII, 1881, p. 731; t. XCIV, 1882, p. 958.

Dans ce dernier cas, c'est le produit $p_1 p_2^2$ qui reste constant à une même température, p_2 étant relatif à la pression du gaz ammoniac.

M. Bouzat a déjà montré que les courbes de dissociation de ces deux sels concordaient assez bien avec les courbes α. Si la concordance était parfaite, on devrait trouver pour $\frac{Q}{T}$ la valeur $0^{Cal},032$.

Berthelot a donné 23^{Cal} pour la chaleur de formation de AzH^4S à la température ordinaire :

$$AzH^3_{gaz.} + H^2S_{gaz.} = AzH^5S_{sol.} + 23^{Cal}.$$

En rapportant cette quantité de chaleur à une molécule de gaz dégagée on obtient $11^{Cal},5$.

La température absolue de dissociation sous la pression atmosphérique étant de 306°, il en résulte que la valeur de Q devrait être de $9^{Cal},8$, présentant avec la précédente un écart de $1^{Cal},7$.

Il convient de remarquer que l'évaluation du nombre $11^{Cal},5$ fait intervenir les résultats de quatre mesures calorimétriques distinctes, les chaleurs de dissolution des gaz ammoniac et sulfhydrique, leur chaleur de neutralisation et la chaleur de dissolution du sel; il se pourrait par suite que la valeur $11^{Cal},5$ fût affectée de la somme des erreurs possibles dans chacune des déterminations. Néanmoins, il paraît bien improbable de pouvoir mettre l'écart de $1^{Cal},7$ sur le compte des erreurs d'expériences.

En ce qui concerne le carbamate d'ammoniaque, l'écart entre la chaleur de formation expérimentale et la chaleur théorique qui correspondrait à la constante $0^{Cal},032$ est encore plus grand.

M. Raabe [1] a trouvé $39^{Cal},3$ en unissant directement

---

(1) *Jahr. Ber. für* 1882, p. 124.

les deux gaz dans le calorimètre :

$$CO^2_{gaz.} + 2AzH^3_{gaz.} = CO^2(AzH^4)(AzH^2)_{sol.} + 39^{Cal},3,$$

soit $13^{Cal},1$ par molécule gazeuse.

D'après Isambert, la tension de dissociation atteint 760^{mm} à la température de $330^o,5$. La chaleur de réaction qui s'en déduit serait de $10^{Cal},6$, soit un écart de $2^{Cal},5$ avec la chaleur mesurée directement.

Mais la méthode suivie par M. Raabe pour effectuer sa mesure thermique me paraissait discutable et devant conduire certainement à un nombre trop élevé. En effet, quand on fait arriver les deux gaz dans la chambre calorimétrique, il est impossible de les amener régulièrement dans les proportions théoriques; il en résulte que le gaz en excès doit entraîner avec lui du carbamate sous la forme d'une fumée très difficile à condenser, et, par suite, la quantité de carbamate qui s'est formée dans la chambre calorimétrique se trouve déterminée par défaut et la chaleur obtenue est une valeur trop grande. C'est en m'appuyant sur ces considérations que j'avais admis, dans des leçons faites au Collège de France en 1903-1904, que ce cas ne pouvait être considéré comme étant nécessairement en désaccord avec la loi générale.

J'ai pensé qu'il était nécessaire d'en effectuer une nouvelle détermination en opérant à l'aide d'une méthode donnant *a priori* plus de sécurité que la synthèse directe.

Le carbamate d'ammoniaque a été préparé en faisant arriver du gaz carbonique dans de l'ammoniaque liquide; le sel se forme encore à basse température et se dépose alors cristallisé en petites lamelles brillantes.

Pour en déterminer la chaleur de formation, on l'a d'abord dissous dans l'eau, puis on a fait agir immédiatement sur lui une solution étendue d'acide chlorhydrique pour le décomposer et l'amener à un état final bien

défini [1]. Les expériences ont été réalisées dans des conditions où tout le gaz carbonique restait dissous.

Deux expériences effectuées à 15° ont donné, pour la chaleur de dissolution moléculaire en liqueur étendue,

$$\left.\begin{matrix} -3^{Cal},78 \\ -3^{Cal},82 \end{matrix}\right\} \text{ Moy. } -3^{Cal},80,$$

$$CO^2.2AzH^3_{sol.} + Aq = CO^2.2AzH^3_{diss.} - 3^{Cal},8.$$

Enfin la solution chlorhydrique étendue a dégagé $12^{Cal},75$ par molécule de sel ammoniacal :

$$\left.\begin{matrix} 12^{Cal},71 \\ 12^{Cal},80 \end{matrix}\right\} \text{ Moy. } 12^{Cal},75,$$

$$CO^2.2AzH^3_{diss.} + 2HCl_{diss.} = CO^2_{diss.} + 2AzH^4Cl_{diss.} + 12^{Cal},75.$$

On en déduit successivement

$$CO^2.2AzH^3_{sol.} + 2HCl_{diss.} = CO^2_{diss.} + 2AzH^4Cl_{diss.} + 8^{Cal},95,$$

$$CO^2_{gaz.} + 2AzH^3_{gaz.} = CO^2.2AzH^3_{sol.} + 39^{Cal},0,$$

valeur qui diffère très peu de celle de M. Raabe, $39^{Cal},3$. Il n'y a donc pas ici d'erreur sensible sur le nombre 13^{Cal}.

La chaleur de formation est déterminée ici à 15° alors que la température normale de dissociation se trouve à 58°. L'inégalité des capacités calorifiques dans les deux membres de l'équation doit entraîner une variation de la chaleur de réaction avec la température. M. Baud [2], en comparant les chaleurs spécifiques de $AlCl^3$ et $AlCl^3.6AzH^3$, en a déduit que la chaleur spécifique moléculaire de AzH^3 en combinaison était égale à 11,517; celle du gaz ammoniac est seulement de 8,5. La capacité calorifique est

---

(1) J'adresse mes bien vifs remercîments à M. Delépine, qui a bien voulu effectuer ces mesures tout récemment.

(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. I, 1904, p. 20.

supérieure à celle des constituants. On retrouve un résultat semblable dans le cas du chlorhydrate d'ammoniaque; sa chaleur spécifique moléculaire est égale à 20 alors que la capacité totale de ses constituants est seulement de 15. Cette inégalité des capacités calorifiques entraîne une diminution de la chaleur de dissociation avec la température; elle a pour effet de diminuer un peu l'écart précédent, mais elle est bien insuffisante pour le faire disparaître.

Il apparaît donc, comme bien établi maintenant, que la valeur de $\frac{Q}{T}$ est dans ce cas un peu supérieure à $0^{Cal},032$, ce qui entraîne, d'après la formule de Clapeyron,

$$\frac{Q_T}{T} = \frac{1}{E} u \frac{dp}{dT},$$

pour $\frac{dp}{dT}$ une valeur plus grande que pour une courbe α passant en un même point.

En fait, la comparaison faite par M. Bouzat montre que les courbes ne sont pas rigoureusement parallèles et se relèvent effectivement un peu plus vite que les courbes de dissociation des sels ammoniacaux, quoique l'écart soit assez faible.

J'ai examiné également d'autres systèmes contenant plusieurs gaz.

La dissociation du cyanate d'ammonium et du bromure de phosphonium a été également étudiée par Isambert ([1]), et leurs chaleurs de formation ont été déterminées par Berthelot ([2]) d'une part et par M. Ogier ([3]) d'autre part.

J'ai comparé leurs courbes de dissociation à celle du sulfhydrate d'ammonium.

([1]) *Comptes rendus*, t. XCII, 1881, p. 919, et t. XCIII, 1881, p. 731.
([2]) *Comptes rendus*, t. CXXIII, 1896, p. 340.
([3]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XX, 1880, p. 15.

Pression en millim.	Température absolue de dissociation. AzH⁵S.	PH⁴Br.	R.
mm	°	°	
118,6........	275,3	280,6	1,019
142..........	279,1	282,6	1,012
175..........	282,5	285,5	1,010
184..........	283,1	286,9	1,013
266,8........	288,37	292,8	1,015
	AzH^5S.	$CAz(AzH^4)$.	
175..........	282,5	280,3	1,007
212..........	285	283,1	1,006
259..........	288	286,5	1,004
322..........	291	289,7	1,005

Pour le AzH^5S, cette température absolue est de 305°; on en déduit pour PH^4Br et $CAz(AzH^4)$ les températures respectives de $305,4 \times 1,015$ et $\frac{305,4}{1,005}$, c'est-à-dire 310° et 304°.

On a mesuré d'autre part vers 15° les chaleurs de formation suivantes :

$$\tfrac{1}{2}[PH^3_{gaz.} + HBr_{gaz.}] = \tfrac{1}{2}PH^4Br_{sol.} + 11^{Cal},5,$$
$$\tfrac{1}{2}[CAzH_{gaz.} + AzH^3_{gaz.}] = \tfrac{1}{2}CAz(AzH^4)_{sol.} + 10^{Cal},3.$$

On peut en déduire les valeurs de $\frac{Q}{T}$ et y joindre celles de AzH^4S et de $CO^2(2AzH^3)^2$; on obtient le Tableau suivant :

	Cal
$CAz(AzH^4)$................	0,033
PH^4Br.....................	0,037
AzH^5S.....................	0,037
$CO^2.2AzH^3$...............	0,039

Ces valeurs, à cause de l'inégale variation des capacités calorifiques, sont des valeurs maxima pour $\frac{Q}{T}$, mais l'écart qui résulte de ce chef est insignifiant.

M. Pélabon ([1]) a étudié un système monovariant fournissant deux gaz, l'oxyde de mercure :

$$Hg^2_{gaz.} + O^2_{gaz.} \rightleftarrows 2\,HgO_{sol.}$$

Les pressions de l'oxygène sont les suivantes aux températures centigrades indiquées :

t.	P.
500°	985^{mm}
520	1392
580	3610
610	5162

et par suite la pression de dissociation est trois fois plus grande.

La pression de l'oxygène, d'après M. Pélabon, est donnée par la formule

$$\log P = -\frac{10529,8}{T} - 16,61 \log T + 64,5824;$$

par tâtonnement, j'ai déterminé la valeur de T donnant une pression de $\frac{760}{3}$; j'ai trouvé ainsi 712° absolus. Cette température est la température de dissociation normale, puisque l'oxygène contribue pour un tiers à la pression totale.

On a d'autre part

$$Hg^2_{liq.} + O^2_{gaz.} = 2\,HgO_{sol.} + 43^{Cal},0.$$

Il importe de déterminer la chaleur de la réaction à $712 - 273 = 439°$C., chose possible, car on connaît ici tous les éléments nécessaires : chaleurs spécifiques, chaleur de volatilisation; on obtient, tous calculs terminés,

$$\tfrac{1}{3}[Hg^2_{gaz.} + O^2_{gaz.}] = \tfrac{2}{3}\,HgO_{sol.} + 24^{Cal},4.$$

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXVIII, 1899, p. 825.

Le rapport $\frac{Q}{T}$ devient alors

$$\frac{24,4}{712} = 0^{Cal},034.$$

En rassemblant tous les résultats précédents, on obtient finalement le Tableau suivant :

Systèmes à deux gaz en proportions équimoléculaires.

	Cal
$CAz(AzH^4)$	0,033
PH^4Br	0,037
AzH^5S	0,037

Systèmes à deux gaz dans la proportion de 1^{mol} *à* 2^{mol}.

$CO^2.2AzH^3$	$0^{Cal},039$
HgO	$0^{Cal},034$

Il ne paraît pas douteux que la valeur de $\frac{Q}{T}$ doive être légèrement augmentée dans le cas où il y plusieurs gaz. Ceci est d'accord également avec ce fait que la concordance des courbes de dissociation se fait un peu moins bien que dans le cas des sels ammoniacaux; ces courbes paraissent en effet se redresser un peu plus vite que ces dernières, car le rapport R diminue très légèrement quand la température augmente lorsque la comparaison est faite avec une courbe α située au-dessus. Mais, je le répète, l'écart est très faible.

En laissant de côté le cyanure d'ammonium, qui présente moins de garantie à cause de la présence de l'acide cyanhydrique dans ses produits de dissociation, il est possible d'admettre que la constante de variation d'entropie soit voisine de $0^{Cal},037$ pour les systèmes donnant deux gaz en proportions équimoléculaires.

Dans le deuxième groupe, l'étude de l'oxyde de mercure ne peut pas présenter les mêmes garanties que celles

du carbamate d'ammoniaque; là, nous connaissons exactement la chaleur de réaction et la courbe de dissociation. J'admettrai provisoirement pour ce deuxième groupe la valeur $0^{Cal},039$.

Il est bien entendu que ces derniers points auront besoin d'être confirmés par des études répétées de cas analogues. C'est ce que je me propose de faire par la suite.

PRÉVISION DES RÉACTIONS.

I. — *Systèmes monovariants formés par des corps solides et un gaz.*

Considérons une réaction avec n corps A, B, ..., C et n' corps A′, B′, ..., C′, tous solides sauf A qui est gazeux :

$$A_{gaz} + B_{sol.} + \ldots + C_{sol.} = A'_{sol.} + B'_{sol.} + \ldots + C'_{sol.} + Q.$$

Si tous ces corps ne présentent entre eux d'autres relations que la précédente et sont incapables de donner naissance à des dissolutions solides, le nombre des composants indépendants est égal à $n + n' - 1$ et le nombre des phases à $n + n'$; par suite, le système est monovariant.

Appelons Q la chaleur dégagée dans la réaction à la température absolue T, où la pression des dissociations est égale à 760^{mm}. Si cette quantité est exprimée en grandes calories et se rapporte à la mise en réaction d'une molécule du corps gazeux, le rapport $\frac{Q}{T}$ est égal à $0^{Cal},032$.

Or, une condition nécessaire pour que la réaction soit possible à cette température T, c'est que la tension maxima du corps A soit supérieure à la pression atmosphérique, c'est-à-dire que la température absolue d'ébullition T_0 sous la pression normale du corps A soit inférieure à T :

$$T > T_0.$$

D'après la relation de M. de Forcrand, T_0 dépend des chaleurs moléculaires de fusion S et de volatilisation L du corps A :

$$T_0 = \frac{L + S}{0^{Cal}, 030}.$$

Par suite, la condition précédente devient, en tenant compte de $\frac{Q}{T} = 0^{Cal}, 032$,

$$Q > \frac{32}{30}(L + S).$$

Ainsi donc, pour qu'une réaction du type précédent soit possible, il est *nécessaire* que la chaleur dégagée à la température où la pression de dissociation est normale soit plus grande que les $\frac{16}{15}$ de la somme des chaleurs moléculaires de fusion et de volatilisation du corps gazeux :

$$Q - \frac{16}{15}(L + S) > 0.$$

Si la valeur de T n'est pas trop élevée, on pourra pratiquement remplacer la quantité de chaleur précédente, qui nous est inconnue la plupart du temps, par la chaleur Q' qui correspondrait à la réaction s'effectuant à la température ordinaire :

$$Q' - \frac{16}{15}(L + S) > 0.$$

D'une façon générale, pour que la réaction soit possible à une température quelconque, il conviendra que la tension maxima du gaz à cette température soit supérieure à la pression de dissociation du système.

D'après la loi de Trouton, les liquides qui ne présentent pas d'anomalies chimiques (changements d'état moléculaire avec la température) donnent sensiblement la même valeur au rapport $\frac{L}{T}$ de la chaleur de volatilisation

moléculaire à la température d'ébullition. Comme la pression atmosphérique est une pression quelconque, il en résulte nécessairement que cette même loi doit subsister sensiblement à des températures où les tensions maxima sont les mêmes. Enfin, les courbes de tension maxima satisfaisant à la formule de Clapeyron, on en déduit encore que ces courbes doivent être sensiblement homologues.

Ainsi donc, en laissant de côté les liquides dont le poids moléculaire ne reste pas identique à lui-même depuis le point triple jusqu'au point critique, nous trouvons pour les courbes de tension maxima des courbes homologues.

Bien entendu, il ne faut pas se faire d'illusion sur le parallélisme de ces courbes; les gaz sont ici à l'état de vapeurs saturantes, c'est-à-dire dans des conditions où ils sont aussi éloignés que possible de l'état de gaz parfait, par suite les écarts avec les lois de Mariotte, de Gay-Lussac et de Joule sont ici les plus grands; comme l'homologie est d'autant plus parfaite que les gaz sont eux-mêmes plus près de l'état parfait, on doit s'attendre ici à des écarts.

Ce n'est pas tout. L'homologie des courbes suppose également que le volume des solides ou liquides soit négligeable vis-à-vis celui du gaz; or, cette condition sera d'autant moins remplie qu'on se rapprochera de plus en plus de l'état critique. Néanmoins, la comparaison faite à une distance suffisante du point critique donne un parallélisme suffisant, comme nous le verrons par la suite.

Les trente corps examinés par Trouton lui ont donné une valeur moyenne de $0^{\mathrm{Cal}},022$ pour le rapport de $\frac{L}{T}$, et même pour les corps anormaux ce rapport est toujours bien inférieur à $0^{\mathrm{Cal}},032$.

Considérons la courbe α qui passe au point d'ébullition

d'un liquide. On a, pour cette courbe et la courbe de tension maxima en ce point commun,

$$\frac{Q}{T} = \frac{R}{E}\frac{1}{H}T\frac{dp}{dT},$$

$$\frac{L}{T} = \frac{R}{E}\frac{1}{H}T\frac{dp'}{dT},$$

et, par suite,

$$\frac{\frac{Q}{T}}{\frac{L}{T}} = \frac{\frac{dp}{dt}}{\frac{dp'}{dT}} = \frac{\tang\theta}{\tang\theta'},$$

en appelant θ, θ' les angles formés par les tangentes aux deux courbes avec l'horizontale. Il en résulte cette conséquence, que θ est plus grand que θ' et que le rapport des tangentes est égal à $\frac{32}{22}$ en tous les points où la pression est H :

$$\frac{\tang\theta}{\tang\theta'} = \frac{32}{22}.$$

Les courbes α sont donc plus relevées que les courbes de tension maxima.

En utilisant ce dernier point, il devient possible de préciser les conditions de possibilité des réactions du type indiqué.

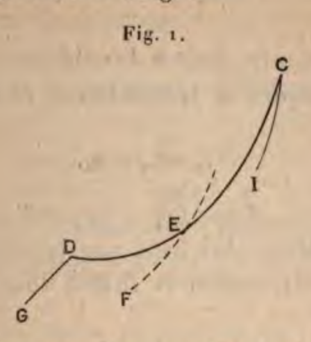
Soit, en effet, CD la courbe de tension maxima du gaz mis en liberté par la dissociation, courbe qui s'étend du point triple D au point critique C. On voit immédiatement que, si la courbe α est tout entière au-dessous de DC, la réaction est possible d'une façon réversible dans toute l'échelle des températures.

Si la courbe α rencontre la courbe CD, la réaction ne sera possible d'une façon réversible qu'aux températures inférieures à celles du point de rencontre E (*fig.* 1).

Enfin, puisque la courbe de sublimation DG est une courbe α, cette courbe ne pourra être coupée par les

courbes voisines, et toutes les courbes qui se trouveraient au-dessus d'elles correspondraient à une réaction irréversible, cette dernière ne pouvant se produire que dans le sens de la mise en liberté du gaz.

Fig. 1.



En résumé : 1° toutes les courbes de dissociation, placées au-dessous de la courbe passant par le point critique, correspondent à des réactions réversibles dans toute l'échelle des températures; 2° toutes les courbes comprises entre celle du point critique et la courbe de sublimation du gaz correspondent à une réaction réversible seulement au-dessous d'une certaine température; 3° toutes les courbes situées au-dessus de la courbe de sublimation correspondent à des réactions irréversibles, susceptibles de se réaliser seulement dans lé sens de la mise en liberté du gaz.

On peut maintenant traduire ces conditions en faisant intervenir les chaleurs de réaction. Appelons λ la chaleur de sublimation du gaz sous la pression normale et Q_c la chaleur de réaction sous la même pression correspondant à la courbe α passant par le point critique.

Pour que la réaction soit possible d'une façon réversible, au moins dans une certaine zone de température, il est *nécessaire* et *suffisant* que $Q > \lambda$.

Si $Q > Q_c$, la réaction est réversible dans toute l'échelle des températures. Si Q est compris entre λ et Q_c, la

réaction n'est plus réversible au delà d'une certaine température qui se rapproche d'autant plus de la température critique que Q est plus voisin de Q_c. Enfin, si $Q > \lambda$, la réaction ne peut se produire dans le sens de la combinaison du gaz.

Au point triple, la chaleur de sublimation est égale à la somme des chaleurs de volatilisation et de fusion en ce même point :

$$\lambda_t = L_t + S_t.$$

Nous pourrons, d'une façon approchée, remplacer la valeur λ considérée plus haut par la somme $L + S$ des chaleurs de volatilisation et fusion sous la pression atmosphérique :

$$\lambda = L + S,$$

cette égalité étant d'autant plus près d'être exacte qu'on est moins éloigné du point triple. Les conditions précédentes deviennent alors, pour les différents cas considérés,

$$Q > L + S,$$
$$Q_c > Q > L + S.$$

Remarquons enfin que, dans le cas particulier où

$$Q = \frac{32}{30}(L + S),$$

la réaction n'est réversible qu'au-dessous de la température d'ébullition du gaz.

Il est très facile de déterminer la valeur Q_c qui correspond à chaque gaz.

J'ai donné plus haut l'équation générale approchée des courbes α :

$$\log p = -138,108 - 76,418 \log Q_H + \frac{804,71}{T} Q_H + 76,418 \log T,$$

dans laquelle p représente la pression évaluée en centi-

mètres de mercure et Q_H la chaleur de la réaction effectuée d'une façon réversible sous la pression atmosphérique.

Proposons-nous de déterminer Q_c dans le cas du gaz ammoniac.

Les coordonnées de son point critique sont $T = 403°$ absolus et $p = 115^{atm}$ ou 8740^{cm}. En portant ces valeurs dans l'équation précédente, on trouve facilement par tâtonnement la valeur de Q_c, égale à $10^{Cal},5$.

D'autre part, le gaz ammoniac liquéfié bout à $240°,5$ absolus sous la pression normale; on en déduit que $L + S$ est égal à $7^{Cal},2$.

Par conséquent, toute réaction du type

$$AzH^3_{gaz.} + B_{sol.} + \ldots + C_{sol.} = A'_{sol.} + B'_{sol.} + \ldots + C'_{sol.} + Q$$

sera possible et réversible dans toute l'échelle des températures si la chaleur de réaction Q à la température de dissociation normale est supérieure à $10^{Cal},5$:

$$Q > 10^{Cal},5.$$

La réaction ne sera possible d'une façon réversible qu'au-dessous d'une certaine température, lorsque Q sera compris entre $10^{Cal},5$ et $7^{Cal},2$:

$$10^{Cal},5 > Q > 7^{Cal},2.$$

Cette température pourra être calculée dans chaque cas en déterminant l'intersection de la courbe de tension du gaz ammoniac avec la courbe α correspondant à la valeur de Q. Au-dessus de cette température, le système formé par les corps du deuxième membre de l'équation constitue un système instable par rapport au système formé par le premier membre de l'équation.

J'ai calculé pour quelques gaz les valeurs de $L + S$ par la relation de M. de Forcrand, ainsi que les valeurs de Q_c correspondantes. Ces valeurs de Q_c donnent, d'une façon

approchée, la grandeur minima que doit prendre la chaleur de réaction à la température normale de dissociation pour que la réaction soit théoriquement possible d'une façon réversible dans toute l'échelle des températures :

	L + S.	Q_c.
	Cal	Cal
Azote..................	2,36	7,56
Oxyde de carbone......	2,49	7,93
Oxyde azoteux.........	5,55	8,14
Oxygène...............	2,71	9,26
Ammoniaque...........	7,20	10,5
Chlore.................	7,20	10,85
Cyanogène.............	7,57	10,57
Eau....................	11,2	16,15

La relation de M. de Forcrand $\frac{L+S}{T} = 0^{\text{Cal}},030$ jointe à l'égalité $\frac{\lambda}{\mathfrak{T}} = 0^{\text{Cal}},032$, relative à la courbe de sublimation, permet d'écrire

$$\frac{L+S}{T \times 30} = \frac{\lambda}{\mathfrak{T} \times 32}$$

ou

$$\frac{T}{\mathfrak{T}} = \frac{16}{15}\,\frac{L+S}{\lambda}.$$

En général, $\mathfrak{T}$ est plus petit que T, le point d'ébullition du liquide étant au-dessus du point triple. Si l'on admet la relation approchée $L+S=\lambda$, on obtient

$$\frac{T}{\mathfrak{T}} = \frac{16}{15}.$$

Dans le cas du gaz carbonique, au contraire, $\mathfrak{T}$ est plus grand que T. On doit donc avoir dans ce cas

$$\lambda > \frac{16}{15}(L+S).$$

Comme Q doit être plus grand que λ pour que la réaction soit possible d'une façon réversible, on voit que,

dans ce cas particulier, la relation $Q > \frac{16}{15}(L + S)$ n'est plus suffisante pour la possibilité.

La chaleur de réaction qui intervient dans les relations précédentes est relative à une température déterminée T, celle où la pression de dissociation est égale à 760. Comment déterminer cette valeur? Je suppose connues les chaleurs spécifiques de tous les corps intervenant dans l'équation ainsi que la chaleur de réaction Q′ mesurée à la température ordinaire.

Je détermine d'abord une valeur approchée de T en utilisant Q′:

$$T_1 = \frac{Q'}{0,032}.$$

Il est possible maintenant de calculer Q_1, chaleur de réaction à la température T_1, en utilisant les chaleurs spécifiques.

Cette valeur de Q_1 donne maintenant une valeur $T_2 = \frac{Q_1}{0,032}$ plus approchée que la précédente. En continuant ainsi, on trouvera une suite de températures T_1, T_2, ... et de chaleurs de réaction Q_1, Q_2, ... qui iront en se rapprochant de plus en plus et fourniront ainsi finalement la quantité cherchée par la méthode des approximations successives.

Si la valeur de T n'est pas trop élevée, on pourra pratiquement remplacer la quantité de chaleur Q qu'il nous est impossible de calculer dans la plupart des cas (à cause du manque de données expérimentales sur les chaleurs spécifiques), par la chaleur Q′ donnée par les Tables thermochimiques.

La condition générale de possibilité de réaction d'une façon réversible devient alors

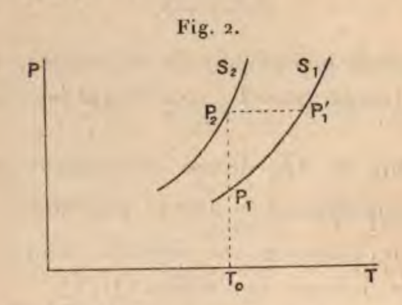
$$Q' - (L + S) > 0.$$

Cette quantité $Q' - (L + S)$ est précisément la chaleur

dégagée dans la réaction en supposant que le gaz A lui-même soit amené à l'état solide. Or Berthelot, depuis longtemps, a été conduit à envisager cette quantité comme décidant, par son signe, de la possibilité de semblables réactions. D'une façon générale, parmi les règles pratiques qu'il a indiquées pour l'évaluation de la *chaleur chimique,* se trouve en particulier celle qui consiste à ramener à l'état solide tous les termes de l'équation.

Remarque I. — Pour les réactions univariantes dont nous nous occupons ici, dans lesquelles n'interviennent que des corps solides et un seul gaz, la règle du travail maximum s'applique exactement.

Fig. 2.



Considérons un gaz, en présence d'un système de corps solides; si le gaz peut agir sur ces corps de manière à produire plusieurs réactions S_1, S_2, ... auxquelles correspondent à la même température T_0 des chaleurs de réaction Q_1, Q_2, ..., c'est la réaction correspondant au système le plus exothermique qui est la plus stable.

Supposons, en effet, $Q_2 > Q_1$, et comparons les deux systèmes S_1 et S_2. Les courbes de dissociation étant homologues, je dis que la courbe S_2 est tout entière au-dessous de la courbe S_1. Admettons que le contraire soit réalisé. La verticale T_0 coupe les deux courbes en deux points P_1, P_2 pour lesquels nous avons par hypothèse

$$Q_2 > Q_1.$$

Aux points P_2 et P'_1 correspondant à une même pression, on a, puisque la courbe S_1 est au-dessous de S_2,

$$Q'_1 > Q_2.$$

D'autre part, aux températures correspondantes, dans deux systèmes A et B, on a toujours $\frac{Q_A}{Q_B} = \text{const.}$, ce qui montre que, pour les trois systèmes étudiés, la chaleur de réaction varie dans le même sens avec la température.

Or, de l'étude de quelques cas particuliers il résulte, comme nous l'avons déjà vu, que Q diminue avec la température; par suite,

$$Q_1 > Q'_1,$$

ce qui nous conduit à $Q_1 > Q'_1 > Q_2$, c'est-à-dire à une conclusion en désaccord avec l'hypothèse initiale. La courbe S_2 est donc au-dessous de S_1. A une même température, la pression de dissociation du système S_1 est inférieure à celle du système S_2; le système S_1 devra tendre vers le système S_2 plus stable.

Remarque II. — Considérons un gaz qui, en se combinant avec un même corps solide, peut former plusieurs composés solides; il est facile de démontrer que les chaleurs de formation de ces composés ne peuvent pas augmenter avec la richesse du composé par rapport au constituant gazeux.

Le gaz A formant avec B les deux composés AB et A^2B, on a pour une même température

$$A_{gaz.} + B_{sol.} = AB_{sol.} + Q_1,$$
$$A_{gaz.} + \frac{B}{2}_{sol.} = A\,\frac{B}{2}_{sol.} + Q_2.$$

Si les corps solides AB et A^2B sont stables par rapport à leurs constituants, les deux systèmes sont réversibles. Admettons

$$Q_2 > Q_1.$$

La tension de dissociation de AB serait à une même température supérieure à celle de A^2B et, par suite, le corps AB ne devrait plus exister à l'état stable; il devrait se transformer en A^2B, d'après l'équation

$$2\,AB_{sol.} = A^2B_{sol.} + B_{sol.}$$

Il en résulte

$$Q_2 \leqq Q_1.$$

Berthelot a été conduit depuis longtemps à cette conséquence par ses recherches expérimentales de Thermochimie.

Remarque III. — Tous les raisonnements précédents ont été faits en négligeant le frottement chimique. L'expérience démontre que, au-dessous d'une certaine température, une réaction même très exothermique ne se produit plus; les corps chimiques deviennent en quelque sorte inertes quand leur température s'abaisse suffisamment. La température à partir de laquelle l'action chimique s'évanouit est d'ailleurs très variable d'une réaction à l'autre. Moissan et Dewar (1) ont montré que l'hydrogène et le fluor se combinent encore à 20° du zéro absolu; c'est là d'ailleurs le seul exemple connu; la plupart des réactions sont à cette température dans la zone de repos chimique.

M. Duhem, depuis longtemps, a introduit l'expression de frottement chimique pour rendre compte de cette inertie chimique, par analogie avec ce qui se passe dans les phénomènes mécaniques.

Si nous connaissons Q, la chaleur normale de réaction pour un système monovariant du type étudié, nous pouvons déterminer immédiatement la courbe de dissociation du système dans toute l'échelle des températures; mais, en pratique, cette dissociation sera masquée dans la zone

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 641.

de frottement, c'est-à-dire au-dessous d'une certaine température T_0 à laquelle correspond une pression P_0.

Cette pression P_0 pourra être supérieure à la pression atmosphérique et même atteindre des valeurs très grandes.

La réaction ne sera donc pratiquement réalisable que si l'on opère sur une pression au moins égale à P_0. On conçoit ainsi que la réversibilité des réactions puisse être dissimulée aux expérimentateurs qui se contentent de travailler avec les gaz sous la pression atmosphérique, comme on le fait généralement en Chimie; si ce frottement modifie, dans une certaine mesure, nos conclusions, en tous cas, aussitôt que la réaction sera sortie de cette zone d'inertie, les réactions seront conformes aux prévisions précédemment énoncées.

J'ai admis que le frottement disparaissait à une température déterminée; en réalité, la réaction commence par marcher avec des vitesses extrêmement faibles dans le voisinage d'une certaine température, puis, si cette dernière augmente, il arrive un moment où la réaction se manifeste avec une vitesse suffisante pour son étude pratique. A cause de ce ralentissement de vitesse, il est difficile de déterminer exactement la température au-dessous de laquelle il y a repos chimique absolu.

Il n'existe jusqu'ici aucune relation d'ordre général permettant de prévoir, même d'une façon approximative, vers quel point de l'échelle des températures une réaction sort de sa zone de frottement; toutefois, il est possible de noter sur cette question un certain nombre de remarques empiriques sur lesquelles je reviendrai dans un autre Mémoire.

J'ajouterai enfin qu'il est possible d'abaisser la température T_0 précédente en utilisant des agents catalytiques appropriés; il devient alors facile de prolonger pratiquement la courbe dans sa zone de frottement jusqu'à ce que les réactions intermédiaires qui fonctionnent dans la cata-

lyse arrivent elles-mêmes dans leur zone de frottement. Je n'insiste pas sur ces questions, qui seront développées longuement par ailleurs.

Il existe d'autres conséquences du frottement sur lesquelles je voudrais appeler l'attention.

Soit, par exemple, un corps solide A susceptible de se décomposer sous l'influence de la chaleur en un gaz et un autre solide B :

$$\text{gaz} + B_{sol.} = A_{sol.} - Q.$$

Sa chaleur de formation est négative ou, plus exactement, inférieure à L + S ; dans ces conditions le corps A forme un système instable par rapport à ses produits de décomposition et, s'il n'y avait pas de frottement chimique, le corps A ne devrait pas exister, car, dans toute réaction où il tend à se former, il devrait immédiatement se décomposer en ses deux constituants B et gaz.

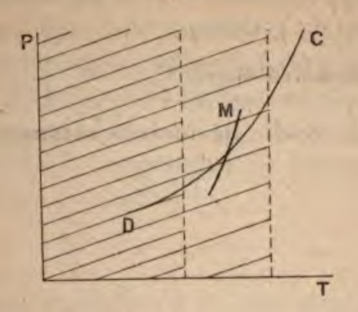
De même un système A + B + . . . présentant avec le système $A'_{gaz.} + B' + C' + \ldots$ des relations thermiques du même ordre ne devrait jamais subsister. Aussitôt que le système A + B serait constitué, il devrait immédiatement, quelle que soit la température, se transformer dans le deuxième système. En fait, il est toujours nécessaire, à cause du frottement, que la température du premier système dépasse une certaine valeur pour que la réaction conduisant au système plus stable puisse être manifestée.

Quand la valeur de Q est comprise entre L + S et Q_c, nous avons vu qu'il existait toujours une température audessous de laquelle la réaction était réversible. Cette prévision pourra encore être masquée par le frottement. Il suffira pour cela que le point de rencontre M des courbes de dissociation et de liquéfaction du gaz se trouve dans la zone de frottement.

Un catalyseur approprié pourra, dans certains cas, reculer assez la zone de frottement pour que le point M

émerge de cette zone, et alors la réversibilité de la réaction pourra être manifestée (*fig.* 3).

Fig. 3.



Enfin j'ai montré plus haut que la règle du travail maximum s'appliquait aux systèmes monovariants étudiés; si un gaz en agissant sur le système solide $A + B + \ldots$ est susceptible d'engendrer plusieurs systèmes $S_1, S_2, \ldots$ donnant les chaleurs de réaction $Q_1, Q_2, \ldots$, le système le plus stable correspondra au plus grand dégagement moléculaire thermique. Il en résulterait cette conséquence, en négligeant le frottement, que le système le plus stable devrait seul se manifester. L'expérience démontre que les systèmes intermédiaires apparaissent toujours, pourvu qu'à la température de la réaction les équations de transformation de ces systèmes instables dans le système stable soient dans leur zone de frottement.

II. — *Réactions entre corps solides et un liquide.*

Considérons la réaction

$$(1) \quad A_{\text{liq.}} + B_{\text{sol.}} + \ldots + C_{\text{sol.}} = A'_{\text{sol.}} + B'_{\text{sol.}} + \ldots + C'_{\text{sol.}} + q,$$

dans laquelle $B, \ldots, C, A', \ldots, C'$ sont des corps solides et A un liquide. Les corps solides ont une tension de vapeur nulle ou tout à fait négligeable devant celle du liquide;

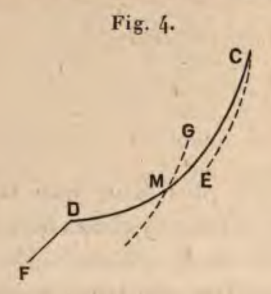
enfin j'admets que les solides sont insolubles dans le liquide A.

Cette réaction sera possible à partir du liquide, si la tension maxima du liquide A est supérieure à la pression de dissociation du système

$$(2)\quad A_{gaz.} + B_{sol.} + \ldots + C_{sol.} = A'_{sol.} + B'_{sol.} + \ldots + C'_{sol.} + Q.$$

Soit DC la courbe de tension maxima de A avec les

Fig. 4.



points triple et critique D et C; si la courbe de dissociation est tout entière au-dessous de la courbe α passant par C, c'est-à-dire si $Q > Q_c$, alors la réaction est toujours théoriquement possible dans la zone de température où A peut rester liquide, mais d'une façon *irréversible,* dans le sens de la combinaison à partir du liquide.

Si Q est compris entre λ et Q_c,

$$\lambda < Q < Q_c,$$

la réaction ne sera possible qu'au-dessous d'une certaine température, celle qui correspond au point M de rencontre des courbes de dissociation et de tension maxima, et toujours d'une façon *irréversible* sauf au point M.

En remplaçant λ par $L + S$, il vient finalement

$$L + S < Q < Q_c.$$

Les conditions de possibilité sont donc les mêmes quand

on remplace le gaz par le liquide et elles présentent les mêmes particularités sauf la réversibilité.

On peut introduire dans les conditions de possibilité la chaleur q dégagée dans la réaction (1) au lieu de la chaleur Q dégagée dans la deuxième.

Ces deux nombres ne diffèrent à une même température que par la chaleur de volatilisation du liquide à cette température.

On aura donc à la température de dissociation, sous la pression normale du système (2),

$$Q + \lambda = q,$$

et, si cette température n'est pas trop éloignée de la température d'ébullition du liquide, λ différera peu de L; par suite,

$$q = Q + L.$$

Les conditions précédentes deviennent alors

$$L + S < q - L < Q_c,$$

et, pour que la réaction soit possible au moins dans une certaine zone de température, il faudra que

$$q > S.$$

La condition exprimée sous cette forme n'est évidemment qu'approchée, puisqu'elle résulte du remplacement de quantités par d'autres qui ne leur sont pas rigoureusement égales.

On arrive donc à cette conclusion grossière que la réaction sera possible quand elle sera exothermique.

III. — *Réactions entre corps solides.*

En comparant les deux systèmes

$$A_{sol.} + B_{sol.} + \ldots + C_{sol.} = A'_{sol.} + B'_{sol.} + \ldots + C'_{sol.} + q$$

et

$$A_{gaz.} + B_{sol.} + \ldots + C_{sol.} = A'_{sol.} + \ldots + C'_{sol.} + Q,$$

on voit immédiatement que la réaction sera possible si la courbe de dissociation du deuxième système est située au-dessous de la courbe de sublimation de A, c'est-à-dire si $Q > \lambda$ ou $Q - \lambda > 0$.

Q est la chaleur de réaction du deuxième système à la température de dissociation sous pression normale et λ est la chaleur de sublimation du corps solide A sous la même pression.

Si les températures de dissociation et de sublimation normale ne sont pas trop éloignées, q diffère peu de $Q - \lambda$ et la condition de possibilité approchée devient alors

$$q > 0.$$

J'ai supposé que les tensions de vapeur des solides B, ..., C, A', ..., C' étaient négligeables vis-à-vis la tension du solide A. Bien entendu, toutes ces déductions s'entendent avec les réserves apportées par le frottement.

IV. — *Réactions entre corps solides se dissociant en donnant plusieurs gaz.*

Lorsque plusieurs gaz A, ..., B interviennent dans un même membre de l'équation avec les coefficients respectifs a, ..., b, si l'on impose à ces gaz d'entrer dans la réaction avec des proportions indiquées par l'équation elle-même, en général, le système reste encore monovariant :

$$aA_{gaz.} + \ldots + bB_{gaz.} + C_{sol.} + \ldots + D_{sol.} \rightleftharpoons A'_{sol.} + B'_{sol.} + \ldots + C'_{sol.}.$$

La quantité de chaleur qui correspond à 1^{mol} de gaz est donnée par l'équation suivante, où $N = a + \ldots + b$:

$$\frac{1}{N}(aA + \ldots + bB + \ldots + D) = \frac{1}{N}(A' + B' + \ldots + C') + Q.$$

La température normale de dissociation est alors reliée

à Q par une constante qui dépend, comme nous l'avons vu, du nombre des gaz et de leurs coefficients a et b :

$$\frac{Q}{T} = K.$$

Quand le système se dissocie sous la pression atmosphérique, à la température absolue T, les pressions des gaz A, ..., B sont respectivement $H\frac{a}{N}, \ldots, H\frac{b}{N}$; il est alors nécessaire que les tensions maxima des corps A, ..., B à la température T soient respectivement supérieures aux quantités $H\frac{a}{N}, \ldots, H\frac{b}{N}$, conditions qui peuvent aussi se traduire en fonction des chaleurs de fusion et de volatilisation, quoique moins simplement que dans le cas précédent.

Montrons comment on peut établir cette condition pour l'un des gaz A. Soient T_0 la température absolue à laquelle le gaz liquéfié a comme tension maxima $H\frac{a}{N}$, T_A sa température d'ébullition ; ce gaz doit satisfaire à l'inégalité

$$T_0 < T.$$

D'après les formules de Van der Waals, on sait que la tension maxima P d'un liquide est reliée à la température par l'expression

$$\frac{P}{P_c} = \frac{T}{T_c} Z\left(\frac{T}{T_c}\right),$$

dans laquelle P_c et T_c désignent la pression et la température critique du gaz et Z une fonction connue assez compliquée. En appliquant successivement cette relation aux tensions H et $H\frac{a}{N}$, on obtient

$$\frac{H}{P_c} = \frac{T_A}{T_c} Z\left(\frac{T_A}{T_c}\right),$$

$$\frac{Ha}{NP_c} = \frac{T_0}{T_c} Z\left(\frac{T_0}{T_c}\right).$$

Comme $\frac{L+S}{T_a} = 0^{Cal},030$, on a finalement

$$\frac{a}{N}(L+S)Z\left(\frac{L+S}{T_c}\right) = T_0 Z\left(\frac{T_0}{T_c}\right),$$

d'où l'on tire

$$T_0 = F\left(\frac{a}{N}, L+S, T_c\right).$$

Comme $\frac{Q}{T} = K$, la condition de possibilité relative au gaz A devient alors

$$Q > KF\left(\frac{a}{N}, L+S, T_c\right)$$

En répétant une condition semblable pour chacun des gaz, on voit finalement que Q devra être supérieur à la plus grande des valeurs que prend la fonction

$$KF\left(\frac{a}{N}, L+S, T_c\right)$$

pour chacun des gaz considérés.

La fonction Z a été déterminée par Clausius (¹).

Il sera beaucoup plus simple, dans la pratique, de se servir des deux relations

$$T = \frac{Q}{K},$$
$$T > T_0,$$

T_0 pouvant être déterminé très simplement pour chacun des gaz à l'aide de la relation

$$\frac{Ha}{NP_c} = \frac{T_0}{T_c} Z\left(\frac{T_0}{T_c}\right),$$

et en utilisant les Tables dressées par Clausius, qui donnent pour chaque valeur numérique de $\frac{T_0}{T_c}$ la valeur correspondante de la fonction Z.

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5ᵉ série, t. XXX, 1883, p. 433.

APPLICATIONS.

Je veux montrer comment il sera possible d'appliquer les relations précédentes à la prévision des réactions.

I. Soit à examiner *a priori* l'action que pourrait exercer l'azote sur les carbures alcalino-terreux :

$$C^2Ca_{sol.} + Az^2_{gaz.} = C^2Az^2Ca_{sol.}.$$

M. de Forcrand a déterminé la chaleur de formation du carbure de calcium et M. Joannis celle du cyanure à l'état dissous. Ces quantités sont respectivement égales à $13^{Cal},15$ et $58^{Cal},7$, en tenant compte de la chaleur de formation de la chaux récemment mesurée par M. Guntz. On ne connaît pas la chaleur de dissolution du cyanure de calcium, mais celle du cyanure de baryum a été déterminée.

En admettant l'égalité de ces deux chaleurs, hypothèse qui s'écarte certainement peu de la réalité, on trouve pour la chaleur de la réaction hypothétique précédente

$$C^2Ca_{sol.} + Az^2_{gaz} \rightleftharpoons C^2Az^2Ca_{sol.} + 43^{Cal},75.$$

Ce système formera un système monovariant, s'il est susceptible de se réaliser avec équilibre. Or, la chaleur de réaction est bien supérieure à $L + S$ et même à Q_c relatifs à l'azote; on a en effet $L + S = 2^{Cal},36$ et $Q_c = 7^{Cal},56$. La réaction est donc possible d'une façon réversible.

Cherchons une valeur approchée de la température normale de dissociation

$$T = \frac{43,75}{32} = 1370°$$

ou 1100° C. environ.

Bien entendu, cette température ne peut avoir de signification qu'autant que les constituants C^2Ca, C^2Az^2Ca sont encore solides à cette température. C'est, en effet, ce qui est réalisé.

Pour obtenir la température exacte, il conviendrait de déterminer la chaleur de réaction à 1100°, en utilisant les chaleurs spécifiques des différents termes de l'équation. On obtiendrait ainsi une nouvelle valeur Q_1 à laquelle correspondrait une valeur T_1 plus approchée que la précédente de la valeur cherchée. En continuant à opérer ainsi par la méthode des approximations successives, on obtiendrait une série de valeurs $Q_1, Q_2, \ldots, T_1, T_2, \ldots$ se rapprochant de plus en plus des valeurs correspondant à la pression normale.

Ainsi donc, à moins que l'azote ne soit susceptible de former avec le carbure de calcium un système plus stable que le cyanure de calcium, on obtiendra ce dernier corps. Mais, dans tous les cas, il y aura fixation de l'azote par le carbure si l'on opère dans des conditions convenables de température et de pression.

Il importe de faire remarquer ici, une fois pour toutes, que nous ne savons rien *a priori* sur la température à laquelle la réaction commencera à se réaliser; il pourrait se faire que le frottement subsiste jusqu'à des températures où la pression de dissociation serait supérieure à 760^{mm}. Dans des leçons faites au Collège de France, en 1903, j'ai discuté la possibilité de cette réaction et j'en avais montré toute l'importance pour l'industrie des cyanures. Parmi les trois formes industrielles de l'azote, l'azote nitrique, l'azote ammoniacal, l'azote cyané, c'est en effet cette dernière forme qui est la plus difficilement accessible et par suite la plus coûteuse.

Au moment de cette discussion, on ne connaissait sur le carbure que les travaux de Moissan, qui avait essayé l'action de l'azote sans obtenir de résultats : « L'azote pur et sec, dit-il, ne réagit pas même à 1200° » [1]. J'en avais alors conclu que le frottement ne disparaissait pas encore

---

[1] *Le four électrique*, p. 295.

à 1200° et qu'il conviendrait d'opérer sous pression, puisque à cette température la pression de dissociation doit être supérieure à la pression atmosphérique.

Je m'étais proposé de faire des essais dans cette direction, lorsque MM. Frank et Erlwein communiquèrent leurs recherches au Congrès de Berlin ([1]) et annoncèrent que l'azote est bien absorbé par le carbure de calcium à la température de 1000° en formant de la cyanamide calcique :

$$C^2Ca_{sol.} + Az^2_{gaz.} = CAz^2Ca_{sol.} + C_{sol.}.$$

Le carbure de baryum dans les mêmes conditions donne le cyanure :

$$C^2Ba_{sol.} + Az^2_{gaz.} = C^2Az^2Ba_{sol.}.$$

L'importance de ces réactions les a fait transporter dans l'industrie. La Société des Produits azotés a installé l'an dernier à Piano d'Orte, province d'Aquila, Italie, une importante usine pour la fabrication de la cyanamide calcique, que l'on peut utiliser telle quelle comme engrais azoté ou bien transformer en cyanure ([2]).

On voit aussi qu'à côté du système cyanure de calcium, il existe un autre système $C^2Az^2Ca + C$, évidemment plus stable, qui est apparu dans la fixation de l'azote sur le carbure calcique.

II. Le chlorate de potassium est formé à partir du chlorure avec absorption de chaleur :

$$KCl_{sol.} + O^3 = ClO^3K_{sol.} - 11^{Cal},9,$$

soit, par O^2,

$$\tfrac{2}{3}KCl_{sol.} + O^2_{gaz.} = \tfrac{2}{3}ClO^3K_{sol.} - 7^{Cal},9.$$

([1]) *Chemiker Zeitung*, t. I, 1903, p. 543.

([2]) Cette question a été discutée dans une leçon faite le 18 mai 1903; j'apprenais ensuite, par la *Chemiker Zeitung*, la Communication de MM. Frank et Erlwein (3 juin), et, le 12 juin, j'annonçais à mes auditeurs ce résultat en accord avec mes prévisions.

La chaleur de formation étant négative, il ne peut y avoir fixation directe de l'oxygène sur le chlorure. La réaction n'est possible que dans le sens de la décomposition du sel avec mise en liberté d'oxygène. Ce sel constitue une forme instable qui subsiste grâce au frottement, mais devra se décomposer toutes les fois qu'on fera intervenir un agent capable de diminuer ou de supprimer le frottement.

Il en est de même pour le bromate de potassium :

$$\tfrac{2}{3}\,KBr_{sol.} + O^2_{gaz.} = \tfrac{2}{3}\,BrO^3K_{sol.} - 7^{Cal},5.$$

Le perchlorate de potassium est au contraire exothermique à partir de l'oxygène et du chlorure :

$$\tfrac{1}{2}\,KCl_{sol.} + O^2_{gaz.} = \tfrac{1}{2}\,ClO^4K_{sol.} + 3^{Cal},9.$$

D'autre part, L + S dans le cas de l'oxygène est égal à 3^{Cal}. Quand la température s'abaisse, la chaleur de réaction doit augmenter; il en résulte qu'il doit exister une zone de température assez restreinte où la réaction serait théoriquement réversible; mais, comme cette zone est dans le voisinage de $-160°$, elle est évidemment masquée par le frottement et ne pourrait être mise en évidence que par des catalyseurs extrêmement actifs.

La température de dissociation normale correspond à une température extrêmement basse, et par suite le perchlorate de potassium ne devrait subsister à la température ordinaire que sous des pressions colossales. Il n'y a donc aucun doute sur l'instabilité de ce corps vis-à-vis ses produits de décomposition.

Il ne peut subsister à la température ordinaire que grâce au frottement.

D'autre part, le perchlorate est un système plus rapproché de la forme stable, chlorure de potassium et oxygène, que le chlorate de potassium. On a

$$2\,ClO^3K_{sol.} + O^2_{gaz.} = 2\,ClO^4K_{sol.} + 39^{Cal},4;$$

il en résulte que l'oxygène doit pouvoir se fixer directement sur le chlorate.

Il sera intéressant de vérifier si la réaction précédente est sortie de sa zone de frottement avant celle de la décomposition du chlorate en ses éléments; dans ce cas le chlorate fixerait l'oxygène et se transformerait directement en perchlorate avant de se décomposer.

D'autre part, à partir du moment où le chlorate se décompose, l'oxygène doit se porter sur le chlorate non décomposé pour engendrer du perchlorate, pourvu que celui-ci puisse encore subsister à la température de la réaction; c'est bien d'ailleurs ce que l'expérience démontre. En présence d'un catalyseur comme le bioxyde de manganèse, qui enlève au perchlorate sa pseudostabilité, ce dernier n'apparaît plus.

On voit aussi que, si la vitesse d'oxydation du chlorate de potassium

(1) $$ClO^3K + O = ClO^4K$$

était supérieure à la vitesse de décomposition du chlorate

(2) $$ClO^3K = KCl + O^3,$$

il ne devrait pas apparaître de gaz oxygène

$$4ClO^3K = KCl + 3ClO^4K.$$

L'expérience démontre, au contraire, qu'il y a dégagement gazeux, et que la proportion d'oxygène dégagée est variable suivant les conditions; il en résulte que la vitesse de la réaction (2) est supérieure à celle de la réaction (1).

Lorsque le chlorate de potassium est maintenu en tous ses points à une même température, la quantité d'oxygène recueilli renseigne sur le rapport des vitesses des deux réactions à cette température.

III. J'ai examiné également l'iodate et le periodate de potassium. La chaleur de dissolution de ce dernier corps

n'ayant pas été déterminée, j'en ai effectué la mesure, afin de pouvoir connaître la chaleur de formation.

Trois expériences de dissolution effectuées à 16° ont donné une moyenne de $-14^{Cal},4$. La dissolution du sel est lente ; elle a exigé des temps variant de 3 à 5 minutes en opérant avec un sel pulvérisé et tamisé :

(1) $$\tfrac{2}{3}\,KI_{sol.} + O^2_{gaz.} = \tfrac{2}{3}\,IO^3K_{sol.} + 30^{Cal},6,$$

(2) $$\tfrac{1}{2}\,KI_{sol.} + O^2_{gaz} = \tfrac{1}{2}\,IO^4K_{sol.} + 21^{Cal}.$$

Les températures de fusion sont les suivantes : KI, 666° ; IO^3K, 582°.

On voit d'abord que le système le plus stable est l'iodate de potassium, que le periodate est par conséquent un système instable par rapport à l'iodate. Ainsi, tandis que dans les composés chlorés l'ordre croissant de stabilité est le suivant :

Chlorate de potassium et oxygène,
Perchlorate de potassium,

au contraire, pour les composés iodés analogues, nous avons la suite

Periodate de potassium,
Iodate de potassium et oxygène,

(3) $$2\,IO^3K_{sol.} + O^2_{gaz.} = IO^4K_{sol.} + 7^{Cal},8.$$

La température normale de dissociation dans le passage du periodate au système iodate et oxygène doit être inférieure à 0° ; il en résulte que ce dernier sel ne peut subsister à la température ordinaire que grâce au frottement. IO^4K est une forme instable par rapport à $IO^3K + O$. Rammelsberg a constaté, en effet, que le periodate perd de l'oxygène à 300° et se transforme alors en iodate [1]. Inversement, quand l'iodate se décompose, il ne peut pas donner de periodate ; en effet, la courbe de dissociation

[1] *Ann. Pogg.*, t. CXXXIV, p. 320.

du système (3) est tout entière au-dessus de la courbe du système (1); par suite, à une même température, la pression d'oxygène fournie dans la décomposition de l'iodate est insuffisante pour réaliser la combinaison de cet oxygène avec l'iodate non décomposé et engendrer le periodate. Cette prévision est bien d'accord avec les faits observés par Rammelsberg, qui n'a jamais constaté la présence du periodate dans la décomposition de l'iodate.

Enfin la grandeur du nombre $30^{\text{Cal}},6$,

$$\tfrac{2}{3}\,\text{KI}_{\text{sol.}} + \text{O}^2_{\text{gaz.}} \rightleftharpoons \tfrac{2}{3}\,\text{IO}^3\text{K}_{\text{sol.}} + 30^{\text{Cal}},6,$$

ne laisse aucun doute sur la possibilité de la réaction. Si l'iodate de potassium ne fondait pas, sa température normale de dissociation pourrait être évaluée grossièrement à 680° C., température sans doute trop élevée, puisque l'évaluation devrait en être faite avec la chaleur de réaction correspondant à ces températures élevées. D'autre part, l'expérience montre que le sel fond à 582° en éprouvant une décomposition partielle, et Rammelsberg dit qu'en calcinant l'iodate il reste de l'iodure.

Inversement, en chauffant l'iodure dans l'oxygène, on doit pouvoir vérifier la formation d'iodate. En chauffant progressivement l'iodure de potassium dans un courant d'oxygène, j'ai pu reconnaître la formation d'iodate.

Il importe de remarquer toutefois qu'Engle et Nasse [1], en chauffant l'iodure sec dans l'oxygène, n'ont obtenu aucune fixation gazeuse; on se trouve ici en présence de ce fait qui paraît commun à toutes les réactions : c'est que les produits secs n'agissent plus les uns sur les autres ou du moins exigent alors des températures beaucoup plus élevées pour manifester leur action. D'ailleurs, je me suis aperçu depuis que cette fixation d'oxygène avait été reconnue avant moi.

---

(1) DAMMER, *Handbuch der anorg. Chem.*, t. II, 2e Partie, p. 39.

Quand on chauffe l'iodure en présence de l'air à 230°, il se forme des traces d'iodate.

IV. Proposons-nous de discuter *a priori* l'action du cyanogène sur les métaux.

A l'argent correspond l'équation

$$Ag^2_{sol.} + Cy^2_{gaz.} = 2\,Ag\,Cy_{sol.} + 6^{Cal}.$$

Le cyanogène bout à $-21°$; par suite,

$$L + S = 0^{Cal},03\,(273 - 21) = 7^{Cal},56.$$

La réaction ne peut être réversible. Le cyanogène ne peut donc se combiner avec l'argent et l'équation précédente ne peut être réalisée que dans le sens de la décomposition du cyanure.

Ces conclusions sont en accord avec les faits connus.

Le palladium conduit à une conclusion différente :

$$Pd_{sol.} + Cy^2_{gaz.} \rightleftharpoons Pd\,Cy^2_{sol.} + 21^{Cal},3.$$

M. Joannis a trouvé $21^{Cal},3$ pour la chaleur de formation du chlorure palladeux; on en déduit que la température approchée de dissociation sous la pression atmosphérique est environ 400° C.

On sait que le cyanure de palladium se décompose quand on le chauffe en cyanogène et métal. La réaction inverse n'a jamais été constatée ; elle est certainement possible. C'est un point que je me propose de vérifier.

Les cyanures de zinc, de cadmium sont formés avec de grandes quantités de chaleur; ils ne peuvent se décomposer qu'à des températures très élevées :

$$Zn_{sol.} + Cy^2_{gaz.} = Zn\,Cy^2_{sol.} + 56^{Cal},$$
$$Cd_{sol.} + Cy^2_{gaz.} = Cd\,Cy^2_{sol.} + 37^{Cal},7.$$

Si les métaux ainsi que les cyanures restaient solides à haute température, la dissociation de ces cyanures sous pression normale n'aurait lieu qu'à des températures voi-

sines de 1500° C. et 900° C. Mais, à ces températures, les métaux sont volatils et les équations deviennent

$$Zn_{gaz.} + Cy^2_{gaz.} = Zn\,Cy^2_{sol.} + 91^{Cal},8,$$
$$Cd_{gaz.} + Cy^2_{gaz.} = Cd\,Cy^2_{sol.} + 69^{Cal},2,$$

en tenant compte de la valeur L + S relative à ces deux métaux dont M. Daniel Berthelot (1) a donné récemment les températures d'ébullition.

Les chaleurs de réaction rapportées à une molécule gazeuse donnent $45^{Cal},9$ et $35^{Cal},6$; comme ces réactions sont du type

$$Az\,H^3_{sol.} + H^2\,S_{sol.} = Az\,H^5\,S_{sol.},$$

pour lesquelles nous admettons $\frac{Q}{T} = 0^{Cal},037$, nous aurons, comme température de dissociation normale, les valeurs approchées 970° C. et 680° C.

Remarquons que le passage du premier type de réaction au deuxième type a pour but d'abaisser notablement les températures de décomposition; c'est là un fait général. Enfin, observons que ces conclusions découlent des chaleurs de formation déterminées à la température ordinaire et que, par suite, les températures qu'on en déduit sont seulement approchées. Quoi qu'il en soit, elles fournissent *a priori* des renseignements sur ces réactions.

En fait, Rammelsberg (2) a constaté qu'en chauffant fortement le cyanure de zinc, il n'était pas encore décomposé.

D'après l'auteur, ce cyanure éprouve une polymérisation qui a pour but, sans doute, d'augmenter sa chaleur de formation et par suite d'abaisser la pression de dissociation pour une température donnée.

Je n'ai trouvé aucun renseignement sur la stabilité du cyanure de cadmium.

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXI, 1900, p. 380.
(2) *Ann. de Liebig*, t. LXIV, p. 300.

La réaction inverse, l'union du cyanogène avec le zinc et le cadmium, devra se faire d'autant plus facilement. Effectivement, Berthelot a constaté que le cyanogène se combine au zinc et au cadmium à 300° [1], température à laquelle les deux métaux sont encore solides.

V. L'argentocyanure de potassium $AgCy^2K$ doit se décomposer en donnant du cyanogène en même temps que le cyanogène doit agir sur un mélange d'argent et de cyanure de potassium, alors qu'il est sans action sur l'argent. Ces conséquences résultent immédiatement de la considération de l'équation

$$2\,Ag_{sol.} + Cy^2_{gaz.} + 2\,K\,Cy_{sol.} \rightleftharpoons 2\,Ag\,Cy^2K_{sol.} + 31^{Cal},6.$$

C'est vers 700° que le sel double doit donner une pression de cyanogène voisine de 760^{mm}.

VI. Le chlore forme avec l'or deux chlorures distincts $AuCl$, $AuCl^3$; d'après Thomsen, la chaleur de formation de ce dernier corps serait

$$Au_{sol.} + Cl^3_{gaz.} = Au\,Cl^3_{sol.} + 22^{Cal},8.$$

Toutefois ce nombre présente des incertitudes sur lesquelles Berthelot a insisté [2]. Néanmoins il pourra nous donner une idée grossière de la dissociation des deux chlorures.

$AuCl^3$ se dissociera d'abord en formant le sous-chlorure, puis ce dernier à son tour mettra le métal en liberté :

$$\tfrac{2}{3}\,|\,Au_{sol.} + Cl^3_{gaz.}\,| \rightleftharpoons \tfrac{2}{3}\,(Au\,Cl^3_{sol.}) + 15^{Cal},2.$$

$L + S$ dans le cas du chlore est égal à $7^{Cal},14$; il n'y a donc aucun doute sur la possibilité de la réaction et de l'équilibre.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XVIII, 1879, p. 378.

(2) *Thermochimie*, t. II, p. 378.

Si le chlorure aureux n'existait pas, on devrait avoir

$$\frac{15,2}{0,032} = 475^{\circ} \text{ absolus}$$

comme température normale de dissociation. En fait, la courbe hypothétique correspondante devrait être intermédiaire entre les deux courbes

$$Au_{sol.} + Cl^2_{gaz.} \rightleftharpoons 2\,Au\,Cl_{sol.},$$
$$Au\,Cl_{sol.} + Cl^2_{gaz.} \rightleftharpoons Au\,Cl^3_{sol.}$$

si la valeur thermique était bien exacte.

M. Meyer (¹) a étudié récemment ces dissociations; il a trouvé :

Température centigrade.	Pression de dissociation. $AuCl^3$.	Pression de dissociation. AuCl.
100°	6 mm	
150	12	
170	31	14 mm
185	67	21
190	85	26
207	174	65
233	»	172
240	»	220

Les données relatives à $AuCl^3$ conduisent à l'équation suivante pour la courbe de dissociation :

$$\log p = 24,03 - \frac{4944}{T} - 4,29 \log T,$$

grâce à laquelle on trouve 525° comme température normale absolue de dissociation.

Comparons, d'autre part, cette même courbe à celle du chlorure de zinc ammoniacal $ZnCl^2.4AzH^3$. Sous la pression de 174^{mm}, les températures correspondantes pour les

(¹) *Comptes rendus,* t. CXXXIII, 1901, p. 817.

deux systèmes sont 480° et 331°. Le rapport R est égal à 1,450. Comme, d'autre part, la température normale de dissociation pour le sel de zinc est 362°,5, celle du chlorure d'or doit être $362°,5 \times 1,45 = 525°$. On retrouve donc bien la même température que celle qui se déduit immédiatement des expériences. L'homologie des deux courbes est donc encore vérifiée.

La même correspondance donne pour la seconde courbe $T_B = 550°$ absolus. Ces deux températures sont toutes deux au-dessus de la température calculée, ce qui indique que la chaleur de formation de Thomsen est trop faible. On peut en donner une valeur plus approchée en utilisant la constante $0^{Cal},032$:

$$Au_{sol.} + Cl_{gaz.} = Au\,Cl_{sol.} + 8^{Cal},8,$$
$$Au_{sol.} + Cl^3_{gaz.} = Au\,Cl^3_{sol.} + 25^{Cal},2.$$

Ces chaleurs de formation sont relatives à des températures centigrades comprises entre 250° et 300° C. Il sera intéressant d'en vérifier l'exactitude.

VII. M. Joannis a déterminé la chaleur de formation de l'iodure palladeux précipité :

$$Pd_{sol.} + I^2_{gaz.} \rightleftharpoons Pd\,I^2_{sol.} + 27^{Cal}.$$

Pour l'iode $L + S = 14^{Cal},40$. La réaction est donc possible. La température normale de dissociation d'après la valeur précédente devrait être de 570° C., valeur maxima en admettant la diminution de la chaleur de réaction avec la température.

Parmi les propriétés de cet iodure, on indique qu'il commence à se décomposer aux environs de 350°; il aurait donc déjà à cette température une pression de dissociation sensible, ce qui tendrait à établir que la valeur précédente est sans doute un peu trop élevée. Il importe de remarquer que chez les composés halogénés la décomposition doit commencer à se manifester sous des pressions de dissocia-

tion beaucoup plus faibles que dans la plupart des autres corps, car les réactions où interviennent les éléments halogènes sortent souvent beaucoup plus tôt de leur zone de frottement.

On pourra donc combiner directement l'iode au palladium, point qu'il sera facile de vérifier.

VIII. D'après M. Sabatier, les sulfures et sulfhydrates alcalins sont reliés entre eux par les équations thermiques suivantes :

$$K^2S_{sol.} + H^2S_{gaz.} \rightleftharpoons 2\,KSH_{sol.} + 20^{Cal},7,$$
$$Na^2S_{sol.} + H^2S_{gaz.} \rightleftharpoons 2\,NaSH_{sol.} + 18^{Cal},5.$$

Les réactions sont possibles d'une façon réversible avec des températures normales de dissociation voisines respectivement de 370° et 300° C. Ces faits ne sont pas en désaccord avec les propriétés de ces corps. Par exemple, le sulfhydrate de potassium hydraté perd d'abord son eau vers 300°, puis un peu au-dessus il abandonne le gaz sulfuré.

IX. Les fluorhydrates de fluorures ou fluorures acides sont décomposables sous l'influence de la chaleur en donnant du gaz fluorhydrique.

Ce sont encore là des réactions réversibles, comme on peut s'en rendre compte :

$$KF_{sol.} + HF_{gaz.} \rightleftharpoons KFHF_{sol.} + 21^{Cal},0,$$
$$NaF_{sol.} + HF_{gaz.} \rightleftharpoons NaFHF_{sol.} + 17^{Cal},1,$$
$$L + S = 8^{Cal},80.$$

Les données calorimétriques précédentes donnent des températures normales de dissociation voisines de 390° et 260° C. D'après Berzelius, les cristaux du sel de sodium perdent leur gaz fluorhydrique quand on les chauffe, en prenant une teinte laiteuse, et conservent leur forme. L'auteur ne donne aucun renseignement sur la température à laquelle a lieu cette décomposition. Quant

au premier sel KFHF, on sait qu'il commence par fondre en se décomposant légèrement et que, en chauffant un peu plus, on obtient un dégagement régulier de gaz fluorhydrique.

X. Le chlorure de potassium forme avec le chlorure stannique une combinaison de chlorostannate de potassium, que l'on doit considérer comme le sel d'un acide chlorostannique :

$$\mathrm{Sn\,Cl^4_{gaz.}} + 2\,\mathrm{K\,Cl_{sol.}} \rightleftharpoons \mathrm{Sn\,Cl^4.2\,K\,Cl_{sol.}} + 30^{\mathrm{Cal}},2.$$

Le tétrachlorure d'étain bout à 120°; la réaction sera possible d'une façon réversible, car la quantité

$$\mathrm{L} + \mathrm{S} = 11^{\mathrm{Cal}},8$$

est bien inférieure à la précédente.

La température normale de dissociation doit être voisine de 670°. On ne connaît rien jusqu'ici sur la température de décomposition ; on sait seulement que le chlorostannate de potassium régénère le tétrachlorure quand on le calcine.

XI. Les chloroplatinates de potassium et de sodium peuvent constituer l'un et l'autre des systèmes monovariants à partir du chlore, du platine et des sels alcalins.

On a en effet :

$$\tfrac{1}{2}(\mathrm{Pt_{sol.}} + 2\,\mathrm{K\,Cl_{sol.}}) + \mathrm{Cl^2_{gaz.}} \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}\mathrm{P\,Cl^4.2\,K\,Cl_{sol.}} + 45^{\mathrm{Cal}},2,$$
$$\tfrac{1}{2}(\mathrm{Pt_{sol.}} + 2\,\mathrm{Na\,Cl_{sol.}}) + \mathrm{Cl^2_{gaz.}} \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}\mathrm{P\,Cl^4.2\,Na\,Cl_{sol.}} + 37^{\mathrm{Cal}},1.$$

La grandeur des nombres ne laisse aucun doute sur la possibilité de la réversibilité.

Dans le cas du sel de sodium, la pression normale de dissociation serait inférieure à 880°, en tenant compte de la variation de la chaleur de formation avec la température. Dans le cas du sel de potassium, elle serait sensiblement plus élevée et atteindrait au maximum environ 1000° si les chlorures alcalins n'étaient pas fondus à ces

températures; mais la fusion des chlorures entraîne une modification du système. En fait, on sait, en analyse, que la décomposition complète du chloroplatinate de potassium, sous l'influence de la chaleur, est difficile à réaliser par calcination, si l'on opère sur plusieurs décigrammes de substances. Aussi recommande-t-on, comme le moyen le plus sûr d'effectuer cette décomposition, de calciner le sel dans une atmosphère d'hydrogène.

On pourra, au contraire, obtenir facilement les chloroplatinates en faisant agir le chlore sur un mélange intime de sel et de platine divisé.

XII. Les sulfite neutre et pyrosulfite de sodium sont liés entre eux par la relation

$$SO^2_{gaz.} + SO^3Na^2_{sol.} \rightleftharpoons S^2O^5Na^2_{sol.} + 16^{Cal}.$$

La réaction est donc réversible. On en déduit que la dissociation, sous la pression atmosphérique, doit s'effectuer dans les environs de 227° C. Schultz-Sellach (¹) a reconnu que, en maintenant à 80° le pyrosulfite, il perd peu à peu 1^{mol} de gaz sulfureux et laisse comme résidu le sulfite neutre.

On peut se rendre compte que la chose est très possible, en comparant, par exemple, la courbe de dissociation du bioxyde de baryum avec celle du pyrosulfite.

Les deux courbes ont respectivement comme températures absolues normales 1070° et 500° absolus; $R = 2,140$.

Le bioxyde a une tension de 20^{mm} à la température de 525° C.; le pyrosulfite aura la même tension à 100°. On conçoit donc la possibilité d'une décomposition lente à 80°, où la pression doit rester encore supérieure à 10^{mm}.

XIII. L'action des anhydrides acides gazeux sur les sels à anhydrides solides rentre dans le même type de

(¹) *Journ. für prakt. Chem.*, t. CX, p. 459.

réactions :

$$As^2O^3Na^2_{sol.} + SO^2_{gaz.} = SO^3Na^2_{sol.} + As^2O^3_{sol.},$$
$$B^4O^7Na^2_{sol.} + CO^2_{gaz.} = CO^3Na^2_{sol.} + 2B^2O^3_{sol.} - 26^{Cal}.$$

Dans le dernier cas, par exemple, la transformation ne peut être réversible ; le gaz carbonique doit être sans action sur le borax, la réaction étant seule possible dans l'autre sens. Il faut prévoir, bien entendu, l'existence possible de corps intermédiaires, borocarbonates, etc. ; mais, en admettant même cette possibilité, la chaleur dégagée par la formation de ces corps ne pourrait en aucun cas compenser le déficit indiqué.

XIV. Herschel et Rammelsberg [1] ont démontré que l'hyposulfite de plomb se décompose avec dégagement de gaz sulfureux et formation d'un mélange de sulfure et de sulfate de plomb :

$$4S^2O^3Pb_{sol.} = 4SO^2_{gaz.} + 3PbS_{sol.} + SO^4Pb_{sol.}.$$

On peut se demander si la réaction est susceptible de se réaliser avec équilibre :

$$SO^2_{gaz.} + \tfrac{1}{4}(3PbS_{sol.} + SO^4Pb_{sol.}) = S^2O^3Pb_{sol.} + 7^{Cal},2,$$
$$L + S = 7^{Cal},88.$$

On se trouve ici, en admettant le nombre $7^{Cal},2$, en présence d'une réaction irréversible. Elle ne peut avoir lieu que dans le sens de la décomposition.

XV. L'acide naphtalique se transforme sans fondre vers 150° en anhydride solide :

$$C^{10}H^6(C^2O^3)_{sol.} + H^2O_{gaz.} \rightleftharpoons C^{10}H^6(CO^2H)^2_{sol.} + 22^{Cal},4.$$

L'équation précédente donnerait une température de dissociation normale voisine de 430° ; cette température paraît trop élevée. La chaleur de réaction a été déduite de

---

(1) *Annal. Pogg.*, t. LXI, p. 308.

la différence des chaleurs de combustion de l'acide et de son anhydride, $1245^{Cal},2$ et $1257^{Cal},6$, chaleurs que l'on peut admettre comme étant connues au $\frac{1}{400}$, en supposant que les matières brûlées aient été bien pures.

L'erreur serait d'un ordre rendant compte de l'écart précédent.

Il sera facile, en tous cas, de déterminer avec plus de précision la chaleur de réaction à l'aide de quelques expériences calorimétriques simples.

L'acide citrique contient 1^{mol} d'eau qu'il perd vers 130° sans changer d'état; on a

$$C^6H^2O^7_{sol.} + H^2O_{gaz.} \rightleftharpoons C^6H^2O^7_{sol.} + 12^{Cal},8\,;$$

on en déduit que la pression normale de dissociation doit être voisine de 142°.

De même, l'acide diphénylacrylique se transforme en anhydride à 130° :

$$C^{14}H^{10}O^2_{sol.} + H^2O_{vap.} \rightleftharpoons C^{14}H^{12}O^3_{sol.} + 16^{Cal},7.$$

La température normale de dissociation peut être évaluée à 227° C.; la décomposition à 130° est en accord avec cette température.

XVI. Le trithionate de potassium se décompose en donnant du gaz sulfureux; la réaction n'est pas réversible comme l'indiquent les données thermiques. Le trithionate forme donc un système instable par rapport à ses produits de décomposition :

$$SO^2_{gaz} + S_{sol.} + SO^4K^2_{sol.} = S^3O^6K^2_{sol.} - 3^{Cal},8.$$

Le dithionate de potassium forme un cas intéressant :

$$SO^2_{gaz.} + SO^4K^2_{sol.} = S^2O^6K^2_{sol.} + 0^{Cal}.$$

D'après Thomsen, la chaleur de réaction est nulle; aussi cette réaction n'est-elle possible que dans un seul

sens, celui de la décomposition. Le dithionate forme donc un explosif dans le sens général de ce mot.

XVII. D'après Berthelot ([1]), le bromure de sodium fixe le gaz bromhydrique avec un dégagement de chaleur de $10^{Cal},8$ par molécule gazeuse :

$$HBr_{gaz.} + n\,NaBr_{sol.} = n\,NaBr.HBr_{sol.} + 10^{Cal},8.$$

Pour HBr : $L + S = 6^{Cal},24$.

On peut prévoir que, au delà de 90° C., la combinaison ne doit plus exister sous la pression atmosphérique.

XVIII. Le gaz oxyde de carbone se combine avec la potasse pour engendrer le formiate de potassium :

$$CO_{gaz.} + KOH_{sol.} = HCO^2K_{sol.} + 33^{Cal},3.$$

Le système est du type étudié au-dessous de 150°, point de fusion du formiate de potassium. On en conclut immédiatement que la combinaison est possible au-dessous de 150° s'il n'y a pas de frottement.

XIX. L'oxyde de cuivre est réductible par le charbon :

$$CO^2_{sol.} + 2\,Cu_{sol.} = C_{sol.} + 2\,CuO_{sol.} + 15^{Cal},0;$$

la réaction est théoriquement réversible, avec une pression de dissociation normale de 200° C.

Ainsi, si la réaction ne présentait pas de frottement, le cuivre devrait décomposer l'anhydride carbonique au-dessous de 100°. Pour des pressions de gaz carbonique suffisamment élevées, on devrait pouvoir manifester cette décomposition.

De même, le charbon agissant sur les sulfates alcalino-terreux les amène à l'état de sulfures :

$$\tfrac{1}{4}\,BaS_{sol.} + CO_{gaz.} = \tfrac{1}{4}\,SO^4Ba_{sol.} + C_{sol.} + 3^{Cal},30.$$

Pour l'oxyde de carbone, $L + S = 2^{Cal},8$; par suite, la

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXIII, 1881, p. 101.

réaction ne pourrait être réversible qu'à très basse température, c'est-à-dire dans des conditions où le frottement empêche la manifestation de cette réversibilité. En conséquence, la réaction n'est possible que dans le sens de la mise en liberté du gaz oxyde de carbone.

Il importe de remarquer, comme cela résulte des expériences de Berthelot, que l'opération précédente, faite en présence de traces d'air, se passe suivant un tout autre mécanisme et se ramène en dernière analyse à une opération d'un autre type :

$$\tfrac{1}{4}SO^4Ba_{sol.} + CO_{gaz.} = \tfrac{1}{4}BaS_{sol.} + CO^2_{gaz.}.$$

Avec le charbon et un carbonate alcalino-terreux, on aurait de même

$$2CO_{gaz.} + CaO_{sol.} \rightleftharpoons CO^3Ca_{sol.} + C_{sol.} + 85^{Cal},4;$$

soit par molécule gazeuse $+42^{Cal},7$, système à peu près équivalent au suivant comme dissociation :

$$CO^2_{gaz.} + CaO_{sol.} \rightleftharpoons CO^3Ca_{sol.} + 43^{Cal},3;$$

de telle sorte que le carbone pourra soit agir directement sur le carbonate de calcium, soit agir après coup sur le gaz carbonique produit de sa décomposition, à supposer, bien entendu, que les deux réactions sortent en même temps de la zone de frottement. En tous cas, il apparaît comme certain que le gaz oxyde de carbone sera décomposé par la chaux avec formation de carbonate de calcium et mise en liberté de charbon.

Avec le carbonate de baryum on aurait de même

$$CO_{gaz.} + \tfrac{1}{2}BaO_{sol.} \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}CO^3Ba_{sol.} + 48^{Cal},7$$

et

$$CO^2_{gaz.} + BaO_{sol.} \rightleftharpoons CO^3Ba + 55^{Cal},3.$$

On voit que la première réaction est toujours réversible et que, pour une même température, elle donne une pres-

sion de dissociation supérieure à celle de la seconde réaction.

XX. L'équation

$$\tfrac{1}{2}K^2S_{sol.} + O^2_{gaz.} = \tfrac{1}{2}SO^4K^2_{sol.} + 120^{Cal},4$$

correspond à un dégagement thermique énorme; on voit que la température normale de dissociation du système est extrêmement élevée et correspond à une zone où le sulfate de potassium serait fondu. L'étude des conditions de réversibilité se ramène donc à l'étude d'un système d'un type tout différent. En tous cas, la zone de réversibilité pratique correspondrait à une température qui serait probablement atteinte au four électrique. En revanche, la combinaison de l'oxygène avec le sulfure se fera avec la plus grande facilité.

XXI. L'oxalate d'argent envisagé au point de vue de ses constituants CO^2 et Ag donne la relation thermique :

$$CO^2_{gaz.} + Ag_{sol.} = \tfrac{1}{2}C^2O^4Ag^2_{sol.} - 16^{Cal},5.$$

On voit immédiatement que l'oxalate d'argent est instable par rapport au système formé par ses produits de décomposition; de plus, comme l'endothermicité est grande, il pourra constituer un véritable explosif. Effectivement, l'oxalate d'argent sort de sa zone de frottement à 140° en produisant une forte explosion.

XXII. On sait qu'on produit de l'aldéhyde éthylique en chauffant assez fortement un mélange de formiate et acétate alcalino-terreux :

$$CH^3CHO_{gaz.} + CO^3Ba_{sol.} = \tfrac{1}{2}(HCO^2)^2Ba_{sol.} + \tfrac{1}{2}(CH^3CO^2)^2Ba_{sol.} + 3^{Cal},0$$
$$CH^3CHO_{gaz.} + CO^3Ca_{sol.} = \tfrac{1}{2}(HCO^2)^2Ba_{sol.} + \tfrac{1}{2}(CH^3CO^2)^2Ca_{sol.} + 2^{Cal},0$$

Comme $L + S = 9^{Cal}$, on en déduit immédiatement que la formation de l'aldéhyde est irréversible.

On verrait de même que la production de l'acétone à partir des acétates de baryum et calcium est irréversible,

parce que la somme L + S relative à l'acétone est égale à $10^{Cal},5$:

$$CH^3COCH^3_{gaz.} + CO^3Ba_{sol.} = (CH^3CO^2)^2Ba_{sol.} + 7^{Cal},5,$$
$$CH^3COCH^3_{gaz.} + CO^3Ca_{sol.} = (CH^3CO^2)^2Ca_{sol.} + 6^{Cal},2.$$

La température assez élevée, qu'il est nécessaire d'atteindre dans les réactions précédentes, est donc utilisée seulement pour vaincre le frottement.

XXIII. M. Van't Hoff [1] a étudié la dissociation du sulfate de calcium bihydraté (gypse), à partir de l'hydrate $2SO^4Ca.H^2O$, et des deux formes anhydres, l'anhydride et la variété soluble :

(1) $SO^4Ca_{anhyd.} + 2H^2O_{gaz.} \rightleftharpoons SO^4Ca.2H^2O_{sol.}$,

(2) $SO^4Ca_{solub.} + 2H^2O_{gaz.} \rightleftharpoons SO^4Ca.2H^2O_{sol.}$,

(3) $2SO^4Ca.H^2O_{sol.} + 3H^2O_{gaz.} \rightleftharpoons 2SO^4Ca.2H^2O_{sol.}$

Il a obtenu les pressions suivantes pour chacun des trois systèmes :

	Pressions en millimètres de mercure.		
t.	I.	II.	III.
15°.	8,43	7	4,21
20.	12,2	10,7	6,24
30.	24	19,4	12,7
40.	45,4	34	26,3
50.	143	108	91,4
65.	»	140	122
70.	»	185	161
80.	»	314	272
90.	»	»	446
100.	»	»	711
105.	»	»	888

En comparant un point de la courbe de dissociation de $ZnCl^2.4AzH^3$ avec un point de même pression de ces

[1] *Zeitschrift für phys. Chem.*, t. XLV, 1903, p. 257.

trois courbes, on en déduit le rapport R et, par suite, la température de dissociation normale de chacun des sulfates :

	Pression.	Températures absolues. Sulfates.	$ZnCl^2.4AzH^3$.	R.
I......	143 mm	323°	324,6°	1,005
	760	361	362,7	»
II......	108	323	319	1,0125
	760	367	362,7	»
III.....	446	363	349,7	1,038
	760	376,4	362,7	»

Les températures normales de dissociation ainsi calculées sont donc :

	T.	t.
I....................	361°	88°
II...................	367	94
III..................	376,4	103,4

La courbe III de Van't Hoff donne 103°, celle de II prolongée paraît conduire à une température voisine de 92°.

Nous avons ici deux systèmes I et II dont la température normale de dissociation est inférieure à la température d'ébullition de l'eau. La réaction inverse, la combinaison de la vapeur d'eau, ne peut donc se produire à ces températures, mais on peut la réaliser à des températures inférieures. En effet, ces températures sont peu éloignées de 100°; par suite, les courbes de dissociation doivent être coupées par la courbe de tension maxima à des températures inférieures à 100°, mais peu éloignées de cette température. Van't Hoff a montré que les courbes I et II coupaient respectivement la courbe de tension maxima de l'eau aux températures de 66° et 89°.

Quant à la troisième courbe, elle sera coupée au delà de 100°, à 107°.

Thomsen a déterminé la chaleur de formation du sulfate de chaux hydraté :

$$SO^4Ca_{sol.} + 2H^2O_{liq.} = SO^4Ca.2H^2O_{sol.} + 4^{Cal},7.$$

Le sulfate anhydre avec lequel on opérait provenait d'un sulfate précipité ; il était sans doute constitué par la forme soluble. On en déduit

$$\tfrac{1}{2}SO^4Ca_{sol.} + H^2O_{gaz.} \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}SO^4Ca.2H^2O_{sol.} + 11^{Cal},9.$$

Soit, pour T, $\frac{11,9}{0,032} = 371°$ ou $98°$ C., au lieu de $94°$ fourni par l'expérience.

La valeur $11^{Cal},9$ comprise entre $L + S = 11^{Cal},1$ et $Q_c = 16^{Cal},15$ indiquait immédiatement que la réaction n'était réversible qu'au-dessous d'une certaine température.

Enfin, le calcul de $\frac{32}{30}(L+S)$ ou $32T = 0^{Cal},032 \times 373$ dans le cas de l'eau donne aussitôt la condition $Q > 11^{Cal},94$ pour que la réaction soit réversible à la température d'ébullition de l'eau. On voit immédiatement, en comparant les nombres $11^{Cal},9$ et $11^{Cal},94$, que la réaction ne peut être réversible qu'un peu au-dessous de $100°$.

Inversement, on peut calculer les chaleurs de réaction pour l'hydratation des différents sulfates :

$$SO^4Ca_{anhyd.} + 2H^2O_{gaz.} = SO^4Ca.2H^2O_{sol.} + 24^{Cal},0 = 12^{Cal} \times 2,$$
$$SO^4Ca_{solub.} + 2H^2O_{gaz.} = SO^4Ca.2H^2O_{sol.} + 23,4 = 11,7 \times 2,$$
$$2SO^4CaH^2O_{sol.} + 3H^2O_{vap.} = 2SO^4Ca.2H^2O_{sol.} + 34,5 = 11,5 \times 3.$$

La chaleur chimique, comme l'a définie Berthelot, est de $+0^{Cal},1$, $-0^{Cal},2$ et $-0^{Cal},4$ pour chacun des systèmes. On déduit aussi des nombres précédents les relations thermiques suivantes :

$$SO^4Ca_{anhyd.} = SO^4Ca_{solub.} + 0^{Cal},6.$$

XXIV. On sait que la baryte fixe l'oxygène pour engendrer le bioxyde de baryum ; on a

$$2\,BaO_{sol.} + O^2_{gaz.} = 2\,BaO^2_{sol.} + 24^{Cal},2.$$

Pour l'oxygène $L + S = 2^{Cal},76$ et $Q_c = 9^{Cal},26$, la réaction est donc possible d'une façon réversible, du moins théoriquement, dans toute l'échelle des températures.

Le calcul de la température normale de dissociation avec la chaleur de réaction à la température ordinaire donne

$$T = \frac{24,2}{0,032} = 753^\circ \quad \text{ou} \quad 480^\circ\ C.$$

A cette température et aux températures environnantes, le baryte et le bioxyde de baryum sont solides ; par suite, le système rentre bien dans le type étudié.

Examinons maintenant les faits. M. Le Chatelier (1) a étudié la dissociation du bioxyde de baryum et obtenu les pressions suivantes :

Températures centigrades.	Pressions.	Températures absolues.
720°	210mm	993°
735	260	1008
750	340	1023
775	510	1048
785	620	1053
790	670	1063

On trouve, en prolongeant la courbe, que la pression atteint 760^{mm} vers 1070° absolus. Il y a là, comme on le voit, un très grand écart entre la température normale déterminée expérimentalement et la valeur approchée résultant de la constante de variation d'entropie.

Comparons d'autre part cette dissociation à celle du

(1) *Comptes rendus*, t. CXV, 1897, p. 654.

chlorure de lithium ammoniacal :

$$\mathrm{Li\,Cl\,Az\,H^3_{sol.}} + \mathrm{Az\,H^3_{gaz.}} \rightleftarrows \mathrm{Li\,Cl.2\,Az\,H^3_{sol.}}.$$

M. Bonnefoi a mesuré directement au calorimètre $11^{\text{Cal}},6$ pour la chaleur de formation. Sa température normale de dissociation est $354°,8$ absolus. La courbe du bioxyde de baryum donne $1065°,5$ pour la même pression. On en déduit par suite

$$R = \frac{1065,5}{354,8} = 3,003.$$

La chaleur de réaction du bioxyde de baryum doit être égale à

$$11^{\text{Cal}},6 \times 3,003 = 34^{\text{Cal}},8,$$

et, par suite, la température normale de dissociation doit être de $\frac{34,8}{0,032} = 1087°$.

Nous avons vu que la courbe de M. Le Chatelier donne $1070°$. Il en résulte que cette courbe est bien homologue de la courbe du chlorure de lithium ammoniacal.

Comment expliquer le grand écart existant entre la chaleur réelle de la réaction $34^{\text{Cal}},8$ et la chaleur précédente $24^{\text{Cal}},1$?

Remarquons que la baryte anhydre pure est un produit qu'il est extrêmement difficile ou, plus exactement, impossible d'obtenir pur. M. Güntz (1) a montré récemment que la baryte anhydre contient toujours du bioxyde de baryum, souvent plus de 30 pour 100, dans les échantillons de baryte industrielle. La présence d'une dose notable de bioxyde rendrait compte de la différence précédente.

Berthelot (2) a mesuré la chaleur de dissolution de la baryte anhydre dans l'acide chlorhydrique étendu. Thomsen avait effectué préalablement la même opération. Les

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. X, 1907, p. 437.
(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. IV, 1875, p. 532.

valeurs obtenues par les deux expérimentateurs sont fort discordantes et présentent un écart de $6^{Cal},7$ par molécule. Berthelot a expliqué cet écart par la présence probable de carbonate dans la baryte employée par Thomsen; mais la présence du carbonate aurait eu pour effet de produire une différence de signe contraire.

Le nombre de Thomsen donnerait pour la chaleur d'oxydation de la baryte $30^{Cal},8$, valeur se rapprochant de $34^{Cal},8$. Et comme, d'autre part, d'après les recherches de M. Güntz, la baryte est toujours souillée par du bioxyde de baryum, on peut admettre que $30^{Cal},8$ est un nombre inférieur au nombre réel.

M. Berthelot, en titrant l'excès d'acide chlorhydrique après dissolution de la baryte, avait trouvé des écarts de 1 pour 100 environ. Or un écart de $\frac{1}{100}$ entraîne la présence de 12 pour 100 de bioxyde de baryum dans la baryte.

Il apparaît donc comme extrêmement probable que la chaleur d'oxydation de la baryte n'est pas connue avec une précision suffisante. C'est une détermination que je me propose de reprendre.

D'autre part, M. Le Chatelier a étudié la dissociation du bioxyde après lui avoir fait subir le traitement suivant : le bioxyde plus ou moins hydraté est chauffé à la température de 700° dans un courant d'oxygène pur et sec aussi longtemps que l'on peut constater un dégagement d'eau appréciable. Dans ces conditions, le bioxyde doit être décomposé par l'eau avec formation d'hydrate dont la proportion dépend de la quantité d'eau initiale. Ne se formerait-t-il pas, dans ces conditions, un composé intermédiaire, entre la baryte et le bioxyde de baryum, auquel se rapporterait la courbe de dissociation? D'après Rammelsberg [1], l'azotate de baryum se décomposerait en laissant

---

[1] *Chem. Abh.*, p. 73.

un composé Ba^3O^4 dont la composition correspondrait sensiblement aux 30 pour 100 de bioxyde constatés par M. Güntz dans beaucoup de barytes commerciales.

C'est là un point qu'il serait intéressant d'examiner. Toutefois, comme je le dis plus haut, il me semble qu'il faut surtout chercher la cause du désaccord précédent dans l'inexactitude des chaleurs de réaction.

XXV. Envisageons aussi les relations entre les oxydes anhydres de chaux, de strontiane et les bioxydes correspondants :

$$2\,CaO_{sol.} + O^2 = 2\,CaO^2_{sol.} + 10^{Cal},9,$$
$$2\,SrO_{sol.} + O^2 = 2\,SrO^2_{sol.} + 21^{Cal},75.$$

D'après ces données thermiques, si les bioxydes anhydres se dissocient en abandonnant les protoxydes anhydres, les températures approchées pour la dissociation sous pression normale sont les suivantes :

CaO^2	167°
SrO^2	407°

Si, au contraire, il apparaît des composés intermédiaires, $MO^2.nMO$, la chaleur de formation de ces oxysels à partir des oxydes générateurs intervient pour augmenter la valeur des nombres précédents et abaisser par conséquent les courbes de dissociation.

Quoi qu'il en soit, au point de vue de la prévision de la réaction, il n'y a aucun doute que l'oxygène ne puisse se fixer directement sur les deux protoxydes, à condition qu'on opère sous une pression suffisante.

On n'a pu jusqu'ici combiner l'oxygène à la pression atmosphérique ; ceci indique, par conséquent, que les deux réactions

$$CaO + O = CaO^2,$$
$$SrO + O = SrO^2$$

ne sont pas encore sorties de leur zone de frottement

à leur température normale de dissociation; mais, en élevant progressivement la température, on devra sortir de cette zone et réaliser la combinaison, pourvu que la pression d'oxygène soit alors supérieure à celle de la tension de dissociation.

XXVI. **Examinons** l'action du carbone sur le calcium :

$$C^2_{sol.} + Ca_{sol.} = C^2Ca_{sol.} + 6^{Cal},3.$$

La réaction sera possible si la chaleur de réaction est positive à la température normale de sublimation du calcium. La loi de Westyn doit s'appliquer d'une façon suffisamment approchée à un semblable système pour que la condition précédente puisse être remplacée par l'exothermicité de la réaction à la température ordinaire.

Remarquons qu'avec la chaleur de formation de la chaux anciennement déterminée, on avait un nombre négatif qui rendait la combinaison des éléments extrêmement peu probable; depuis, les mesures de M. Güntz ont montré que cette chaleur était positive, et que, par suite, il y avait accord entre le nombre thermique et la possibilité de la synthèse directe du carbure de calcium.

XXVII. Nous allons voir maintenant des réactions dans lesquelles interviennent deux gaz distincts.

A l'oxalate de calcium correspondent, *a priori*, les deux systèmes suivants de décomposition sous l'influence de la chaleur :

(1) $$CO_{gaz.} + CO^3Ca_{sol.} \rightleftharpoons C^2O^4Ca_{sol.} + 17^{Cal},7$$

puis

$$CO^3Ca = CO^2 + CaO,$$

ou bien

(2) $$CO_{gaz.} + CO^2_{gaz.} + CaO_{sol.} = C^2O^4Ca_{sol.} + 61^{Cal},$$

correspondant par molécule gazeuse à $30^{Cal},5$.

Les températures normales de dissociation sont respec-

tivement 280° et 550°, en adoptant $0^{Cal},037$ pour la constante relative au second système.

L'oxalate devra donc se décomposer suivant le système (1), auquel correspond la plus grande pression de dissociation; c'est en effet ce que démontre l'expérience.

On remarquera en outre que la réaction (1) forme un système réversible; il sera donc possible de former de l'oxalate de calcium à partir du carbonate et du gaz oxyde de carbone. Cette réaction synthétique exigera une pression d'autant plus élevée que la température à laquelle elle sortira de sa zone de frottement sera elle-même plus élevée. On voit inversement que la décomposition de l'oxalate de calcium doit être limitée pour une pression.

Dans la réaction (2), il pourrait se faire un carbonate basique, mais la présence de ce corps ne changerait pas les conclusions.

XXVIII. L'azotite de baryum présente une certaine stabilité. On peut l'obtenir en envoyant un courant d'oxyde azotique sur le bioxyde de baryum; la réaction se fait avec incandescence de la matière, de sorte que l'azotite se trouve ainsi porté au rouge sans se décomposer.

L'équation suivante rend compte de cette stabilité :

$$\tfrac{1}{2}[\mathrm{Az\,O^2_{gaz.}} + \mathrm{Az\,O_{gaz.}} + \mathrm{Ba\,O_{sol.}}] \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}(\mathrm{Az\,O^2})^2\mathrm{Ba_{sol.}} + 37^{Cal},8.$$

En adoptant pour $\frac{Q}{T}$ la valeur $0^{Cal},037$, on voit que la tension de dissociation serait normale aux environs de 700°; mais en réalité le système est plus complexe, car, à cette température, le bioxyde d'azote est décomposé.

Les réactions suivantes, toutes deux possibles, doivent être susceptibles de donner naissance à l'azotite d'argent :

$$(1)\quad \mathrm{Az\,O^2_{gaz.}} + \mathrm{Ag_{sol.}} \rightleftharpoons \mathrm{Az\,O^2Ag_{sol.}} + 19^{Cal},2,$$

$$(2)\quad \mathrm{Az\,O_{gaz.}} + \mathrm{Ag_{sol.}} + \mathrm{Az\,O^3Ag_{sol.}} \rightleftharpoons 2\,\mathrm{Az\,O^2Ag_{sol.}} + 15^{Cal},5.$$

On en déduit pour les températures normales de dissociation de chacun des systèmes 327° et 211° C.

D'après cela, c'est le système (2) qui, à une même température, possède la pression de dissociation la plus élevée; c'est donc ce mode de décomposition qui va se produire au détriment des autres. En fait, Divers [1] a reconnu qu'en chauffant l'azotite d'argent en creuset fermé, sa décomposition correspondait bien à l'équation (2); cette décomposition commencerait déjà vers 150°. Si l'on opère au contraire en creuset ouvert et dans une atmosphère humide, c'est le mode de décomposition suivant l'équation (1) qui se produit. Toutefois il convient de remarquer que la présence d'eau doit modifier le système en agissant sur AzO^2 et augmentant la chaleur de réaction.

XXIX. Soit la relation

$$\tfrac{1}{5}[4\,AzO^2{}_{gaz.} + O^2{}_{gaz.} + PbO_{sol.}] \rightleftharpoons \tfrac{2}{5}(AzO^3)^2Pb_{sol.} + 28^{Cal},16.$$

Nous avons ici deux gaz distincts avec des rapports moléculaires de 1 à 4; la dissociation de types semblables n'a pas encore été étudiée, de telle sorte que la valeur de la constante $\frac{Q}{T}$ n'est pas connue. Nous pouvons adopter provisoirement, d'après ce que nous avons vu, $0^{Cal},040$ pour cette constante. La température normale de dissociation s'abaisse alors à 430°, alors que la constante $0^{Cal},032$ donnerait 600° C. En fait, dans la préparation du peroxyde d'azote, on opère dans une cornue en terre ou en verre vert; comme la réaction ne peut bien marcher qu'autant que la température dépasse la température normale de dissociation, on voit que les faits sont bien d'accord avec les prévisions.

---

(1) DIVERS, *Chem. Soc.*, 2e série, t. IX, p. 85; DIVERS et SHIMIDZU, *Chem. Soc.*, 2e série, t. XLVII, p. 630.

En tous cas, s'il peut y avoir une certaine indétermination dans l'évaluation de la température de dissociation, il ne peut y avoir aucun doute sur la réversibilité de la réaction. Il sera intéressant de le vérifier.

XXX. Les températures normales de dissociation du chlorure et de l'iodure d'ammonium peuvent être calculées à l'aide de la constante $0^{Cal},037$. Les valeurs thermiques suivantes donnent 303° et 327° :

$$AzH^3_{gaz.} + HCl_{gaz.} \rightleftharpoons AzH^4Cl_{sol.} + 21^{Cal},3 \times 2,$$
$$AzH^3_{gaz.} + HI_{gaz.} \rightleftharpoons AzH^4I_{sol.} + 22^{Cal},2 \times 2.$$

On a pu prendre la densité de vapeur du chlorhydrate d'ammoniaque à 350°, température un peu supérieure à sa température de vaporisation, et l'on a constaté que les deux gaz constituants pouvaient être mêlés sans dégagement de chaleur sensible. La température d'ébullition est donc un peu inférieure à 350° et paraît, par suite, peu s'éloigner de la valeur calculée 327°.

XXXI. Le calomel présente aussi une réaction réversible :

$$Hg_{gaz.} + Cl_{gaz.} \rightleftharpoons HgCl_{sol.} + 46^{Cal},7,$$

soit $31^{Cal},1$ par molécule gazeuse.

Comme la réaction est du type carbamate d'ammoniaque, on obtient 527° comme température de dissociation normale en admettant $0^{Cal},039$ pour la constante. Or la température d'ébullition du chlorure est un peu inférieure à 440°; il se présente donc ici un très grand écart, une centaine de degrés environ. Les études calorimétriques des sels de mercure sont délicates; on peut se demander s'il n'y aurait pas une erreur dans leurs chaleurs de formation; c'est un point auquel l'expérience seule pourra répondre.

XXXII. La préparation du gaz ammoniac à partir du sulfate d'ammonium et de l'hydrate de calcium n'est pas

un phénomène réversible. On a

$$AzH^3_{gaz.} + H^2O_{gaz.} + \frac{1}{2}SO^4Ca = \frac{1}{2}SO^4Am^2 - \frac{1}{2}Ca(OH)^2 + 19^{Cal},35,$$

soit par molécule gazeuse $9^{Cal},67$.

La température normale de dissociation serait aux environs de $-10°$; or la tension de la glace à cette température est bien loin d'être égale à une demi-atmosphère; il en résulte qu'il n'y a pas réversibilité.

XXXIII. La synthèse du méthane réalisée par Berthelot, à partir du formiate de baryum, ne constitue pas davantage une réaction réversible :

$$CH^4_{gaz.} + 2CO^2_{gaz.} + 2CO^3Ba_{sol.} = 2(H.CO^2)^2Ba_{sol.} - 123^{Cal},4;$$

elle est très fortement endothermique et constitue en réalité une réaction explosive.

XXXIV. Discutons l'action de l'oxygène sur l'iode. D'après les nombres thermiques mesurés par Berthelot, on doit avoir

$$\frac{2}{7}[I^2 + O^5]_{gaz.} = \frac{2}{7}I^2O^5_{sol.} + 17^{Cal},6.$$

Nous avons affaire à un système complexe auquel correspond une valeur de la constante supérieure à $0^{Cal},032$; en admettant $0^{Cal},039$, nous aurons, comme valeur approchée de la température normale de dissociation, $178°$. L'iode bout à $180°$; la température pour laquelle la tension maxima atteint $\frac{2}{7}H$ doit être comprise entre $130°$ et $135°$, présentant un écart d'environ $40°$ avec la température précédente. L'exactitude de la chaleur de formation des composés iodés a été discutée; d'après Thomsen, la chaleur précédente serait seulement de $12^{Cal},86$. Si l'on remarque d'autre part qu'il y a aussi incertitude sur la grandeur de la constante de variation d'entropie, il en résulte qu'il est difficile de tirer une conclusion certaine relative à la possibilité de la réaction. Toutefois, si la réaction est théoriquement possible, ce n'est que dans un

intervalle de température assez restreint et compris peut-être tout entier dans la zone de frottement [1].

XXXV. Peut-on espérer la combinaison directe du cyanogène avec le mercure? On a

$$Hg_{gaz.} + Cy^2_{gaz.} = HgCy^2_{sol.} + 26^{Cal},8.$$

D'après Thomsen, $34^{Cal},35$. On calcule, d'après ces données, 89° ou 191° comme température normale de dissociation. A l'une ou à l'autre de ces températures, la tension de vapeur de mercure devrait être supérieure à $\frac{H}{2} = 380^{mm}$; or il n'en est rien, les tensions atteignent seulement $0^{mm},5$ et $14^{mm},8$. Il y a donc impossibilité de combiner le cyanogène et le mercure dans des conditions où le cyanure de mercure est *solide*.

XXXVI. La décomposition du sulfate ferrique est une réaction assez complexe, réversible. Aux températures de dissociation, l'anhydride sulfurique est partiellement décomposé.

D'après Bodländer et Köppen [2], les proportions d'anhydride non décomposé sont les suivantes, quand il est chauffé sous la pression atmosphérique :

476°	497°	520°	538°	597°	668°
96 %	94 %	92 %	90 %	80 %	60 %

Au delà la dissociation augmente très rapidement.

On pourrait donc, connaissant la courbe de dissociation, effectuer le calcul de la chaleur dégagée à chaque température. Toutefois ce calcul ne présenterait de l'intérêt qu'autant qu'on connaîtrait également pour chacune de ces températures les chaleurs de formation de tous les

(1) Dans les leçons du Collège de France, j'avais alors admis la constante $0^{Cal},032$ et conclu à la possibilité de la combinaison directe des deux éléments.

(2) *Zeits. Electrochem.*, t. XXXIX, p. 792.

constituants du système, c'est-à-dire les variations de leur chaleur spécifique. Enfin, il conviendrait aussi de connaître la grandeur de la constante de variation d'entropie ou tout au moins les limites entre lesquelles elle peut être comprise pour un système gazeux complexe

$$SO^3_{gaz.} + n(SO^2_{gaz.} + O_{gaz.}).$$

En admettant, dans une première approximation, que la décomposition de l'anhydride est complète,

$$3[SO^2_{gaz.} + O_{gaz.}] + Fe^2O^3_{sol.} = 3SO^3Fe^2O^3_{sol.} + 247^{Cal}.$$

On arrive pour la dissociation normale à une température inférieure à 1100°; l'existence de l'anhydride dans les produits de décomposition a pour but d'élever un peu cette température. Cette conclusion est bien d'accord avec les faits. « La décomposition du sulfate de peroxyde de fer, dit Sorel, dans son *Traité de l'acide sulfurique* (1), exige une température élevée ; aussi doit-on la faire dans des cornues formées de terre à creusets et d'assez petites dimensions pour que la chaleur puisse les pénétrer partout. » Il y a, dans ces conditions, un abondant dégagement de gaz sulfureux. Les usines Starck étaient installées, à cause de ce dégagement, dans une localité déserte et dépourvue de végétation.

On pourrait envisager de même la décomposition de tous les sulfates :

$$SO^2_{gaz.} + O_{gaz.} + BaO_{sol.} = SO^4Ba_{sol.} + 91,1 \times 2,$$
$$SO^2_{gaz.} + O_{gaz.} + SrO_{sol.} = SO^4Sr_{sol.} + 86,5 \times 2,$$
$$SO^2_{gaz.} + O_{gaz.} + CaO_{sol.} = SO^4Ca_{sol.} + 77,8 \times 2.$$

On voit que la stabilité va en décroissant du sulfate de baryum au sulfate de calcium.

Examinons en particulier le sulfate de zinc. Il pourra

(1) *Grande Encyclopédie*, t. V, p. 269.

se décomposer d'une façon réversible suivant l'équation

$$SO^2_{gaz.} + O_{gaz.} + Zn\,O_{sol.} \rightleftharpoons SO^4Zn_{sol.} + 50^{Cal} \times 1,5.$$

Avec la constante $0^{Cal},039$, on trouve environ 1000° pour la température de décomposition sous la pression atmosphérique. Ce raisonnement suppose qu'il ne se forme pas de corps intermédiaires dans la décomposition. Or, en général, il se forme souvent un sulfate basique correspondant à un premier mode de décomposition avec une courbe de dissociation située au-dessus de la courbe qui résulterait d'une décomposition directe; ce sulfate basique se décompose à son tour à une température supérieure.

Soit $SO^3 . nMO$ la formule du sel basique; appelons T_1, T_2, T_3 les températures normales de dissociation des systèmes

$$\begin{aligned}
SO^2_{gaz.} + O_{gaz.} + MO_{sol.} &= SO^3MO_{sol.} + Q_1,\\
SO^2_{gaz.} + O_{gaz.} + \frac{1}{n-1}SO^3nMO_{sol.} &= \frac{n}{n-1}SO^3MO_{sol.} + Q_2,\\
SO^2_{gaz.} + O_{gaz.} + nMO_{sol.} &= SO^3nMO_{sol.} + Q_3.
\end{aligned}$$

On a

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_3}{T_3}.$$

Si les températures T_2 et T_3 ne sont pas trop éloignées, on a d'une façon suffisamment approchée

$$nQ_1 = (n-1)Q_2 + Q_3;$$

en remplaçant les quantités de chaleur par les températures absolues qui leur sont proportionnelles, on obtient

$$nT_1 = (n-1)T_2 + T_3,$$
$$n(T_2 - T_1) = T_2 - T_3.$$

Si l'on compare les deux courbes de dissociation à la courbe hypothétique qui correspondrait à une décompo-

sition complète en une seule phase, on voit que les courbes expérimentales sont inégalement éloignées de la courbe α hypothétique, sauf dans le cas où $n = 2$. L'écart entre les températures de dissociation correspondantes est n fois plus grand dans un cas que dans l'autre.

Sainte-Claire Deville et Debray (¹) ont reconnu que le sulfate de zinc se décompose au rouge en dégageant du gaz sulfureux et de l'oxygène; la décomposition n'es pas complète, il reste un sulfate tétrabasique, décomposable à son tour au rouge blanc.

XXXVII. J'ai étudié l'action de la chaleur sur les sulfates des métaux rares $3SO^3.M^2O^3$. Ces sels, stables entre 400° et 500°, se décomposent quand on les chauffe plus fort en donnant d'abord un sulfate basique $SO^3.M^2O^3$, puis, à une température plus élevée, l'oxyde générateur.

J'ai préparé ainsi des sulfates basiques de praséodyme, néodyme, samarium (²). D'autre part, j'ai effectué l'étude thermique des sulfates neutres. Les résultats de mes expériences peuvent être traduits par les équations suivantes :

$$3SO^4H^2_{sol.} + La^2O^3_{sol.} = (SO^4)^3La^2_{sol.} + 3H^2O_{sol.} + 138{,}2^{Cal},$$
$$3SO^4H^2_{sol.} + Pr^2O^3_{sol.} = (SO^4)^3Pr^2_{sol.} + 3H^2O_{sol.} + 125{,}7,$$
$$3SO^4H^2_{sol.} + Nd^2O^3_{sol.} = (SO^4)^3Nd^2_{sol.} + 3H^2O_{sol.} + 125{,}1,$$
$$3SO^4H^2_{sol.} + Sm^2O^3_{sol.} = (SO^4)^3Sm^2_{sol.} + 3H^2O_{sol.} + 113{,}8.$$

On en déduit, en rapportant à une molécule de SO^3,

$$SO^3_{sol.} + MO_{sol.} = SO^4M_{sol.} + Q.$$

	Cal
Lanthane (³)	65,1
Praséodyme	60,9
Néodyme	60,7
Samarium	56,9

(¹) DITTE, *Leçons sur les métaux*, t. II, p. 47.
(²) C. MATIGNON, *Comptes rendus*, t. CXXXIV, 1902, p. 657; t. CXLI, 1905, p. 1230.
(³) C. MATIGNON, *Comptes rendus*, t. CXLII, 1906, p. 276.

Tous ces sels présentent des propriétés croissant d'une manière progressive avec l'atome du métal, comme cela se présente dans tous les groupes formant une même famille et, *a fortiori,* dans le groupe le plus homogène qui se rencontre en Chimie minérale.

Ces sulfates, en se décomposant, forment des systèmes dissociables :

$$\tfrac{1}{3}\,SO^3La^2O^3_{sol.} + SO^2_{gaz} + O_{gaz} \rightleftharpoons \tfrac{1}{3}\,La^2O^3.3\,SO^3_{sol.},$$
$$SO^2_{gaz} + O_{gaz} + La^2O^3_{sol.} \rightleftharpoons La^2O^3.SO^3_{sol.}.$$

La quantité de chaleur dégagée dans le passage au sel basique sera un peu plus faible que dans le deuxième cas, mais avec une différence très petite. On peut donc étendre à la décomposition des sels normaux en sels basiques les écarts calorifiques constatés plus haut, soit 4^{Cal} par molécule de SO^3, ou $2^{Cal},66$ en admettant la dissociation complète en oxygène et gaz sulfureux. Ces $2^{Cal},66$ correspondent à un écart de 70° à 80° dans les températures normales de dissociation.

Il est à peu près évident, d'autre part, que ces sulfates, dont les propriétés sont si semblables, commenceront à se décomposer sous une même pression, et par conséquent ces températures de décomposition commençante pourront encore présenter des différences suffisantes pour que l'échauffement méthodique des sulfates rende possible la décomposition de l'un en évitant la décomposition du suivant. Un écart de 80° entre les températures normales de dissociation correspond dans ces courbes à un écart d'environ 62° pour la pression de 20^{mm}.

C'est en raisonnant ainsi que j'ai été conduit à faire l'étude systématique des températures de dissociation commençante pour ces différents sulfates. J'ai reconnu, par exemple, qu'à la température de 840°, le sulfate de néodyme est décomposé alors que celui de lanthane ne l'est pas. Or, comme les sels neutres sont solubles tandis

que les sels basiques sont insolubles, on entrevoit ici une méthode de séparation. J'en ai déjà fait l'application à la préparation du lanthane pur.

Les valeurs thermiques précédentes indiquent immédiatement que la méthode ne pourra pas s'appliquer à la séparation du néodyme et du praséodyme.

Cette nouvelle méthode de séparation, fondée sur l'inégalité des températures de décomposition commençante, deviendra d'un emploi facile pour les métaux dont les sulfates présentent dans leur chaleur de formation des écarts suffisants. La même méthode pourra être généralisée et étendue aux azotates, sulfites, etc. On entrevoit ici toute une méthode générale d'analyse qui sera susceptible, je crois, de rendre des services dans beaucoup de cas. Je me propose d'ailleurs de faire des recherches dans cette direction ; il y a là tout un chapitre de la Chimie analytique à développer.

XXXVIII. Considérons enfin le système

$$\tfrac{1}{3}\,\mathrm{AzH^4Cl_{sol.}} + \mathrm{AzH^3_{gaz}} \rightleftharpoons \tfrac{1}{3}(\mathrm{AzH^4Cl.3\,AzH^3})_{\mathrm{sol.}} + 8^{\mathrm{Cal}},36.$$

$L + S$, dans le cas du gaz ammoniac, est égal à $7^{\mathrm{Cal}},03$; la chaleur dégagée se trouve comprise entre $L + S$ et

$$Q_c = 10^{\mathrm{Cal}},5.$$

On a aussi $Q - \frac{32}{30}(L + S) = 0^{\mathrm{Cal}},86$. Il en résulte que la réaction précédente est réversible à sa température normale de dissociation, mais que cette réversibilité doit cesser à une température un peu supérieure à cette dernière. Effectivement, en construisant la courbe de dissociation du chlorure ammoniacal et la courbe de tension maxima, j'ai reconnu que ces deux courbes se coupent à une température voisine de 301° absolus, soit 28° C. ; la pression de dissociation est alors de $10^{\mathrm{atm}},8$. Ainsi, au delà de 28°, quelle que soit la pression du *gaz ammoniac*, il ne peut plus y avoir de combinaison.

J'ai voulu donner ici un certain nombre d'exemples variés, afin de montrer les services que peut rendre la loi de la constance de variation d'entropie et la manière dont on peut l'appliquer. Dans le cours fait au Collège de France sur cette question en 1903-1904, j'ai discuté une centaine d'exemples rentrant dans le cas étudié.

Importance de la connaissance des chaleurs spécifiques. — Il importe, si l'on veut pousser plus loin la comparaison des faits avec leurs prévisions, de pouvoir calculer, comme je l'ai dit, la chaleur de réaction à toute température. C'est donc par une étude systématique des chaleurs spécifiques que l'on pourra faire progresser ces études de Mécanique chimique. Les corps gazeux difficilement liquéfiables, l'oxygène, l'azote, l'oxyde de carbone, l'hydrogène, ont des chaleurs spécifiques qui varient à peine jusqu'à 1500°-1600°; la variation avec la température est plus sensible pour les chaleurs spécifiques des gaz facilement liquéfiables. Les corps solides donnent des variations considérables, du moins autant qu'on en peut juger par les quelques cas bien étudiés. M. Violle et son élève M. Pionchon ont créé une technique pour la détermination des chaleurs spécifiques à haute température, et ils en ont fait l'application à quelques corps solides simples ou composés. Le Tableau suivant donne une idée des variations des chaleurs spécifiques atomiques ou moléculaires avec la température :

Fer.........	6,25 (0°-100°)	11,13 (1100°-1160°)
Ni..........	6,4	8,15 (750°-1050°)
Co..........	6,25	11,95 (900°-1200°)
Pt..........	6,2	9,00 (1200°)
Ag.........	6,15	8,2 (800°)
SiO^2........	20,7 (60°)	36,6 (400°-1200°)
Nb^2O^5......	31,5 (0°-110°)	36,2 (0°-440°)

Ces chaleurs spécifiques sont prises, bien entendu, en dehors des zones de transformation.

Il paraît en être de même pour les liquides :

Sn...............	6,84 (250°)	8,95 (1100°).

L'étude des chaleurs spécifiques, complètement abandonnée, depuis quelques années, par les physiciens attirés et séduits par l'électricité, devra être reprise par les chimistes et physico-chimistes. La technique se trouvera d'ailleurs grandement simplifiée par l'emploi simultané des fours électriques à résistance et des vases Dewar-d'Arsonval avec gaz bouillant à température constante. Grâce à ces précieux appareils, il sera commode de refroidir ou de réchauffer les corps et de les amener à une température bien déterminée avant l'expérience calorimétrique.

Systèmes monovariants avec un liquide et un gaz contenus l'un dans l'état initial, l'autre dans l'état final.

Variation d'entropie.

M. Bouzat a comparé entre elles, par l'évaluation du rapport $\frac{T_A}{T_B}$, six courbes de dissociation correspondant à des systèmes du type

$$\text{liq.} \rightleftharpoons \text{sol.} + \text{gaz.}$$

Ces courbes sont encore très sensiblement homothétiques.

Pour que de semblables systèmes restent aussi comparables que possible, il convient de se placer dans le cas où la tension de vapeur du liquide est négligeable et où les solubilités du gaz et du sel dans le liquide sont elles-mêmes négligeables. Ces phénomènes secondaires modifient la valeur de la chaleur mise en jeu dans la dissociation en même temps que le travail extérieur amoindri par la portion du gaz restée dissoute. Comme tous ces phénomènes secondaires, tension de vapeur du liquide, solu-

bilités du gaz et du solide dans le liquide, n'ont plus aucune correspondance d'un système à l'autre, on conçoit que les courbes de dissociation ne soient plus rigoureusement comparables.

Avec ces réserves, on peut, d'après les calculs de M. Bouzat, admettre l'homologie des courbes de dissociation. Pour les distinguer des précédentes, je désignerai ces courbes sous le nom de courbes β. D'après ce que nous avons vu dans le premier système, le nombre de corps solides ne paraît pas influencer la constante de variation d'entropie; il semble probable, *a priori*, qu'il doive en être de même pour ce second système. On est ainsi conduit à rapprocher du groupe précédent le système

$$\text{liq} \rightleftharpoons \text{gaz};$$

c'est le phénomène de la vaporisation. M. Bouzat a déjà remarqué, par l'examen des tensions de cinq liquides, que les courbes de tension doivent être rapprochées des courbes β.

Il ne faut pas toutefois se faire d'illusions, comme je l'ai déjà dit, sur la concordance et l'homologie de semblables courbes; c'est qu'en effet, les gaz sont ici à l'état de vapeurs saturantes, c'est-à-dire dans des conditions où ils sont aussi éloignés que possible de l'état de gaz parfait; ils présentent, par suite, des écarts notables avec les lois de Mariotte, Gay-Lussac et Joule.

L'homologie des courbes suppose également que le volume des solides et du liquide est négligeable vis-à-vis celui des gaz; or cette condition sera d'autant moins remplie qu'on se rapprochera de plus en plus de l'état critique. Quoi qu'il en soit, si l'on s'impose de ne faire de comparaisons qu'à des températures suffisamment éloignées du point critique, on devra trouver une homologie suffisamment approchée.

J'ai comparé la courbe de tension du gaz ammoniac avec

les courbes de dissociation du type

$$\text{liq.} \rightleftharpoons \text{sol.} + \text{gaz :}$$

$$AzH^4Br.3AzH^3_{sol.} + 3AzH^3_{gaz} \rightleftharpoons AzH^4Br.6AzH^3_{liq.},$$

$$AzH^4Br_{sol.} + 3AzH^3_{gaz} \rightleftharpoons AzH^4Br.3AzH^3_{liq.},$$

$$AgI_{sol.} + CH^3AzH^2_{gaz} \rightleftharpoons AgI\,CH^3(AzH^2)_{liq.}.$$

Pressions.	Température absolue de dissociation. AzH^3.	$AzH^4Br.6AzH^3$.	R.
mm			
900.........	243,9	254,2	1,042
1100.........	248,0	259,0	1,044
1400.........	253,0	264,7	1,045
1700.........	257,5	269,6	1,046
		$AzH^4Br.3AzH^3$.	
900.........		281,5	1,154
1100.........		286,6	1,155
1700.........		300,2	1,164
		$AgIAzH^2CH^3$.	
1100.........		317,1	1,278
1400.........		324,0	1,280
1700.........		331,9	1,289

Les courbes β sont plus inclinées sur l'axe des températures que les courbes α; leur coefficient angulaire $\frac{dp}{dt}$ est donc plus petit et par suite, comme cela résulte de la formule de Clapeyron, la valeur de $\frac{Q}{T}$ est plus petite. Ainsi l'homologie approchée des courbes β entraîne pour $\frac{Q}{T}$ une valeur sensiblement constante, inférieure à $0^{Cal},032$.

La variation d'entropie dans le cas du gaz ammoniac est égale à $0^{Cal},023$. Les trente corps examinés par Trouton lui ont donné une valeur moyenne de $0^{Cal},022$ pour le rapport de $\frac{L}{T}$; il doit donc en être de même pour tous les systèmes correspondant aux courbes β.

Il conviendrait, pour le vérifier, d'effectuer des mesures calorimétriques donnant la chaleur de dissociation des sels ammoniacaux étudiés par H. Troost (¹). A défaut de ces mesures, j'ai appliqué la formule de Clapeyron sous la forme $Q = 0^{\text{Cal}},002 \frac{TT_0}{T - T_0} L \frac{p}{p_0}$ pour avoir une valeur approximative des chaleurs de formation.

Les cinq systèmes suivants ont donné les chaleurs indiquées en appliquant la formule aux deux points pour lesquels on donne la pression :

mm			Cal
(500-800)...	$\frac{2}{3} AzO^3AzH^4_{\text{liq.}}$	$+ AzH^3_{\text{gaz}} \rightleftharpoons \frac{2}{3} \mid AzO^3AzH^4 . \frac{3}{2} AzH^3 \mid_{\text{sol.}}$	$+6,57$
(700-800)...	$\frac{1}{3} AzH^4I . 3AzH^3_{\text{liq.}}$	$+ AzH^3_{\text{gaz}} \rightleftharpoons \frac{1}{3} AzH^4I . 6AzH^3_{\text{sol.}}$	$+5,44$
(500-800)...	$\frac{1}{2} AzH^4I . AzH^3_{\text{liq.}}$	$+ AzH^3_{\text{gaz}} \rightleftharpoons \frac{1}{2} AzH^4I . 3AzH^3_{\text{sol.}}$	$+6,18$
(900-1100)...	$\frac{1}{3} AzH^4Br . 3AzH^3_{\text{liq.}}$	$+ AzH^3_{\text{gaz}} \rightleftharpoons \frac{1}{3} AzH^4Br . 6AzH^3_{\text{sol.}}$	$+5,50$
(900-1100)...	$\frac{1}{2} AzH^4Br . AzH^3_{\text{liq.}}$	$+ AzH^3_{\text{gaz}} \rightleftharpoons \frac{1}{2} AzH^4Br . 3AzH^3_{\text{sol.}}$	$+6,35$

D'autre part, d'après les déterminations de M. Troost, les températures normales de dissociation sont respectivement 293°,7, 261°,2, 286°,7, 251°,2 et 277°,9 absolus. Ces deux dernières températures sont obtenues en prolongeant les courbes par comparaison avec une courbe de même type.

On en déduit les valeurs suivantes pour $\frac{Q}{T}$:

$0^{\text{Cal}},0123$, $0^{\text{Cal}},0208$, $0^{\text{Cal}},0215$, $0^{\text{Cal}},0218$, $0^{\text{Cal}},0228$,

donnant une moyenne de $21^{\text{Cal}},84$.

Si l'on remarque, comme je le disais plus haut, que Trouton (²) avait énoncé sa loi en donnant trente corps fournissant une moyenne de $21^{\text{Cal}},86$, on voit que les systèmes précédents donnent bien la même variation d'entropie, sous la pression atmosphérique, que les liquides se vaporisant sous la même pression. Il est bien évident

---

(¹) *Comptes rendus*, t. XCII, 1892, p. 715; t. XCIV, 1893, p. 790.
(²) *Philosophical Magazine*, 5ᵉ série, t. XVIII, II, p. 54.

d'ailleurs que la concordance extrêmement remarquable entre les deux nombres précédents n'est qu'une simple coïncidence, comme cela résulte de l'examen des nombres qui ont fourni la moyenne.

Nous pouvons donc admettre que tous les systèmes d'équilibre du type général

$$A_{gaz} + B_{sol.} + \ldots + C_{sol.} \rightleftharpoons A'_{liq.} + B'_{sol.} + \ldots + C'_{sol.}$$

donnent des courbes de dissociation formant dans le plan un réseau de courbes homologues, les courbes β. Les courbes de tension maxima qui rentrent dans ce système restent homologues avec les précédentes tant qu'elles ne se rapprochent pas trop près du point critique. La constante d'entropie est alors voisine de $0^{Cal},0218$ ou plus simplement $0^{Cal},022$.

Tous ces énoncés, qui reposent sur l'examen d'un nombre de cas assez restreint, auront besoin d'être consolidés par de nouvelles recherches expérimentales.

PRÉVISION DES RÉACTIONS.

I. — *Systèmes monovariants contenant un liquide et se dissociant en donnant un seul gaz.*

En admettant pour $\frac{Q}{T}$ la valeur très probable $0^{Cal},022$, il sera possible d'utiliser cette valeur comme précédemment, pour la prévision des réactions. Considérons le système général

$$A_{gaz} + B_{sol.} + \ldots + C_{sol.} \rightleftharpoons A'_{liq.} + B'_{sol.} + \ldots + C'_{sol.}.$$

Pour que la dissociation de $A'_{liq.} + B'_{sol.} + \ldots + C'_{sol.}$ soit possible, il faut qu'à chaque température la pression de dissociation soit inférieure à la tension maxima du corps A; autrement dit, la réaction précédente sera possible d'une façon réversible, si la courbe de dissociation

est tout entière au-dessous de la courbe de tension maxima de A.

Si l'on néglige les portions de cette dernière courbe voisines du point critique, les deux courbes sont parallèles, et, si l'on appelle Q la chaleur dégagée à la température où la pression de dissociation est normale et L la chaleur de volatilisation de A sous la pression atmosphérique, la réaction sera possible si

$$Q > L,$$

car alors la courbe de dissociation est tout entière au-dessous de la courbe de vaporisation.

Mais, quand on se rapproche du point critique, la courbe des tensions se déforme, la valeur de L tend vers o pour une température variable avec chaque gaz, sa température critique.

Supposons, par exemple, que la courbe des tensions, en se rapprochant de la température critique, s'incline plus sur l'axe des températures que les courbes β; alors une courbe de dissociation placée un peu au-dessous de la précédente pourrait la rencontrer avant le point critique qui la limite.

Si l'on détermine une fois pour toutes, comme pour les systèmes solides, l'équation générale des courbes de dissociation β en fonction de Q_T, on obtiendra une expression semblable,

$$\log p = a + b \log Q_H + \frac{c}{T} Q_H - b \log T,$$

qui permettra de déterminer, pour chaque gaz, la valeur de Q_H relative à la courbe β passant par le point critique. Appelons cette valeur Q_c comme précédemment.

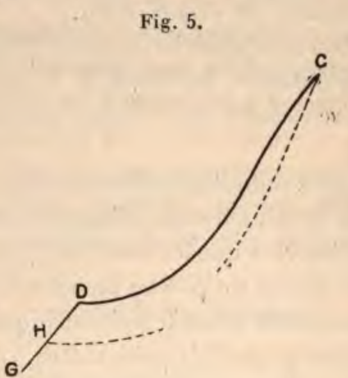
Remarquons que Q_c est ici très voisin de L, et par suite l'écart $Q_c - L$ est beaucoup plus petit que l'écart

$$Q_c - (L + S)$$

considéré dans le cas des courbes α.

Lorsque la courbe α est tout entière au-dessous de la courbe de vaporisation du gaz, la réaction est-elle théoriquement possible dans toute l'échelle des températures? A partir du point triple D, la courbe de vaporisation DC du liquide A est remplacée par la courbe de sublimation DG du solide A. Or cette courbe de sublimation appartenant au type α doit nécessairement couper toutes les courbes β situées au-dessous de la courbe de vaporisation. Pour toutes les températures voisines au-dessous de ce point de rencontre H, la dissociation n'est plus possible (*fig.* 5).

Fig. 5.



On arrive donc à cette conséquence qu'aucune des réactions du type β n'est possible d'une façon réversible dans toute l'échelle des températures. Il doit toujours exister une certaine température, très basse d'ailleurs, au-dessous de laquelle il n'y a plus réversibilité.

Pratiquement, cette conséquence est d'ailleurs sans intérêt, car, à ces basses températures, presque toutes, sinon toutes les réactions sont dans la zone de frottement et par suite elles ne sont possibles ni dans un sens ni dans l'autre.

En négligeant cette irréversibilité à basse température, nous pourrons dire :

La réaction est possible d'une façon réversible dans

toute l'échelle des températures situées en dehors de la zone de frottement lorsque $Q > Q_c$. Si Q est compris entre L et Q_c,

$$L < Q < Q_c,$$

la réaction n'est réversible qu'au-dessous d'une certaine température qui peut être déterminée par le calcul.

D'une façon générale, la réaction sera toujours possible d'une façon réversible quand l'inégalité suivante sera satisfaite

$$Q > L.$$

J'ai supposé que tous les corps solides du système ainsi que le corps gazeux étaient insolubles dans le liquide A'; si cette condition n'est pas remplie et si les solides ont une solubilité non négligeable, il est évident *a priori* que les courbes de dissociation ne pourront plus être homologues, mais elles pourront se rapprocher d'autant plus de cette homologie que les solubilités seront plus faibles.

Il est bien entendu d'ailleurs que le système ne restera monovariant qu'autant que toutes les phases persisteront, la phase liquide étant alors constituée par une solution saturée de tous les solides dans le liquide A'.

Lorsque $Q < L$, le système formé par le deuxième membre de l'équation est instable et la réaction ne peut s'effectuer que dans un sens, le sens de la mise en liberté du gaz :

$$A'_{liq.} + B'_{sol.} + \ldots + C'_{sol.} \rightarrow A_{gaz.} + B_{sol.} + \ldots + C_{sol.}$$

II. — *Systèmes où le gaz est remplacé par un liquide.*

Discutons maintenant la réaction précédente où le gaz est remplacé par le liquide A, liquide que nous supposerons non miscible avec A' et incapable de dissoudre les

corps solides :

(1) $A_{liq.} + B_{sol.} + \ldots + C_{sol.} \rightarrow A'_{liq.} + B'_{sol.} + \ldots + C'_{sol.} + Q.$

On voit tout de suite que la réaction sera possible d'une façon irréversible, dans le sens indiqué, si la réaction parallèle

(2) $A_{gaz.} + B_{sol.} + \ldots + C_{sol.} \rightleftharpoons A'_{liq.} + B'_{sol.} + \ldots + C'_{sol.} + Q_1$

est possible d'une façon réversible, c'est-à-dire si $Q_1 > L$. Si Q_1 est compris entre L et Q_c, il arrivera une certaine température au-dessus de laquelle la réaction (1) deviendra impossible.

Q_1 est la chaleur de la réaction (2) à la température T, où la pression de dissociation atteint 760^{mm}; appelons λ la chaleur de volatilisation de A à cette même température; on a

$$Q_1 = \lambda + Q,$$

Q désignant également la chaleur de la réaction (2) à la même température. La relation $Q_1 > L$ devient alors

$$\lambda + Q > L$$

ou

$$Q > L - \lambda,$$

λ et L étant les chaleurs de vaporisation du corps A à sa température d'ébullition et à la température T; on voit que la relation se réduit à

$$Q > 0$$

si ces températures ne sont pas trop éloignées.

Dans le cas où l'on a

$$L - \lambda < Q < Q_c - \lambda$$

il existe une seule température pour laquelle la réaction est réversible, celle qui correspond au point de rencontre de

la courbe de dissociation α de l'équation (2) avec la courbe de vaporisation du liquide A. Toutes ces déductions supposent, bien entendu, que la tension maxima du liquide A' est tout à fait négligeable devant celle du liquide A.

III. — *Systèmes contenant plusieurs gaz.*

Qu'arrivera-t-il quand le système se dissociera en donnant plusieurs gaz? Dans le premier groupe, nous avons vu que la variation d'entropie était augmentée et passait de $0^{Cal},032$ à $0^{Cal},037$ quand la réaction donnait naissance à deux gaz en quantités équimoléculaires. Il y aura sans doute ici également augmentation de la variation d'entropie, d'une quantité absolue ou relative du même ordre de grandeur. C'est l'étude expérimentale des réactions rentrant dans ce cadre qui permettra de répondre à la question.

En tout cas, la condition générale posée dans le premier groupe de réactions subsistera ici tout entière. Pour qu'une réaction

$$m_1 A_{gaz.} + m_2 B_{gaz.} + \ldots + m_n C_{gaz.} + D_{sol.} + \ldots = A'_{liq.} + B'_{sol.} + \ldots$$

soit réversible à une certaine température, où la pression de dissociation est P, il faudra que les pressions partielles de chaque gaz

$$\frac{m_1}{m_1 + \ldots + m_n} P, \quad \frac{m_2}{m_1 + \ldots + m_n} P, \quad \ldots$$

soient respectivement supérieures aux tensions maxima de ces gaz à la même température.

IV. — *Systèmes contenant plusieurs liquides dans le mélange dissociable.*

Nous avons supposé jusqu'ici que le système dissociable ne contenait qu'un seul liquide. S'il existe deux ou plu-

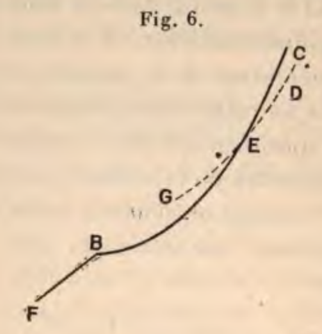
sieurs liquides A′, B′, . . . ,

$$A_{gaz.} + B_{sol.} + \ldots + C_{sol.} \rightleftharpoons A'_{liq.} + B'_{liq.} + \ldots + C'_{sol.} + Q,$$

non miscibles, la variation d'entropie, comme il est facile de s'en rendre compte, devra diminuer pour ces systèmes, et par suite les courbes de dissociation devront être plus inclinées que les courbes β sur l'axe des températures.

Les courbes de dissociation DEG couperont la courbe de liquéfaction CB comme l'indique la figure 6. Il en ré-

Fig. 6.



sulte que ces systèmes ne seront réversibles qu'au-dessous d'une certaine température. Je n'insiste pas, pour le moment, sur ces systèmes, me réservant d'y revenir dans un Mémoire plus développé.

PASSAGE D'UNE COURBE α A UNE COURBE β.

Un système se dissociant avec une courbe α peut passer à un second système donnant une courbe β quand un des corps solides contenus dans le deuxième membre de l'équation vient à fondre.

Le système

$$2\,AzH^3_{gaz.} + AzH^4Br.AzH^3_{sol.} \rightleftharpoons AzH^4Br.3AzH^3_{liq.},$$

étudié par M. Troost, en fournit un exemple. La fusion de $AzH^4Br.3AzH^3$ a lieu à 6°.

Roozeboom a montré que le point de fusion est un point anguleux de la dissociation et que la branche supérieure de la courbe est celle qui fait le plus petit angle avec l'axe des températures. En effet, la courbe de dissociation α qui correspond au système solide est remplacée à partir du point de fusion par une courbe β. De plus, d'après le principe de l'équivalence de M. Le Chatelier, la tension de dissociation n'est pas modifiée pendant la fusion ; il en résulte que la dissociation complète est bien représentée par une courbe α suivie d'une courbe β ayant un point commun, le point de fusion du corps sous la pression de dissociation du système. Le point de fusion du bromure ammoniacal est un point triple analogue à celui d'un corps quelconque, et tous ces points triples se trouvent au point de rencontre d'une courbe α et d'une courbe β.

Il est possible de calculer la chaleur de fusion du bromure d'ammonium ammoniacal, au moins d'une façon approchée, en utilisant les températures normales de dissociation pour les deux systèmes solide et liquide :

Système solide............	278°,3 abs.
Système liquide...........	277°,9

On en déduit les chaleurs de réaction suivantes :

$$\tfrac{1}{2}AzH^4Br.AzH^3_{sol.} + AzH^3_{gaz.} \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}AzH^4Br.3AzH^3_{sol.} + 8^{Cal},9,$$

$$\tfrac{1}{2}AzH^4Br.AzH^3_{sol.} + AzH^3_{gaz.} \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}AzH^4Br.3AzH^3_{liq.} + 6^{Cal},1.$$

La chaleur de fusion du sel triammoniacal est donc égale à $2(8.9 - 6.1) = 5^{Cal},6$.

Comme les températures normales de dissociation sont très voisines et très rapprochées elles-mêmes de la température de fusion 279°, il en résulte que la chaleur de fusion

doit être représentée rigoureusement par la valeur précédente. C'est là un point qu'il sera facile de vérifier. Ainsi donc, quand un corps solide du deuxième membre de l'équation passe de l'état solide à l'état liquide, les tensions de dissociation augmentent moins rapidement avec la température. Comme conséquence de ce fait qu'après fusion d'un corps solide, la courbe de dissociation reprend une allure déterminée à l'avance, il en résulte que la chaleur de fusion est nécessairement fonction des coordonnées du point (température et pression) où elle se produit. En effet, on a pour les deux systèmes solide et liquide, à la température de fusion T,

$$\frac{Q}{T} = f(p),$$

$$\frac{Q_1}{T} = f_1(p),$$

par suite

$$Q - Q_1 = T[f(p) - f_1(p)].$$

$Q - Q_1$ représente la chaleur de fusion du solide rapportée à la quantité de ce corps qui intervient dans la mise en liberté d'une molécule gazeuse.

On voit, par suite, l'intérêt qu'il y aurait à déterminer les fonctions $f(p)$, $f_1(p)$ par des études expérimentales approfondies.

Remarquons encore que le rapport de la chaleur de fusion à la température absolue de fusion est uniquement une fonction de la pression de dissociation à cette même température :

$$\frac{Q - Q_1}{T} = f(p) - f_1(p).$$

APPLICATIONS.

I. M. Colson (1) a étudié la réaction

$$SO^4NaH_{sol.} + HCl_{gaz.} = SO^4H^2_{liq.} + NaCl_{sol.} - 1^{Cal}.$$

L'acide sulfurique concentré réagit d'ailleurs sur le bisulfate pour former des sulfates plus acides avec dégagement de chaleur, de telle sorte que la quantité de chaleur indiquée ici est un maximum. Il en résulte que la réaction est certainement endothermique et par suite n'est possible que dans un seul sens, celui de la mise en liberté du gaz chlorhydrique. En fait, M. Colson a reconnu qu'à la température de la glace fondante, la tension maxima du gaz dégagé atteignait $2^m,65$ après 4 heures et continuait à croître.

II. M. Colson (2) a constaté également l'action réversible de l'acide sulfurique sur le chlorure de plomb et mesuré les tensions suivantes :

0°	180mm
10	284
14,5	351

L'acide sulfurique en agissant sur le chlorure forme du bisulfate de plomb dont on ne connaît pas la chaleur de formation. Pour la réaction

$$SO^4Pb_{sol.} + 2HCl_{gaz.} \rightleftharpoons SO^4H^2_{liq.} + PbCl^2_{sol} + 16^{Cal},4,$$

on aurait par molécule gazeuse $8^{Cal},2$, mais il faut retrancher de ce nombre la demi-chaleur de formation du sulfate acide $SO^4PbSO^4H^2$ à partir de l'acide liquide et du

(1) *Comptes rendus*, t. CXXIII, 1896, p. 1288.
(2) *Comptes rendus*, t. CXXIV, 1897, p. 81.

sulfate solide; cette chaleur n'est pas très grande, mais en tout cas ne peut être négligée ici.

En la laissant de côté, nous trouverons une valeur par excès pour la température de dissociation $\frac{8,2}{22} = 373^{\circ}$, soit 100° C.

La comparaison des déterminations de M. Colson avec celles de M. Troost sur l'azotate d'ammoniaque ammoniacal permet de calculer 37°,4 pour la température normale de dissociation du système précédent. L'écart de 62°,6 présenté avec la valeur calculée correspond à la chaleur de formation du sulfate acide de plomb, qui peut être ainsi calculée à l'avance.

Elle est égale, en effet, à $\frac{62^{\circ},6}{22} \times 2 = 5^{Cal},7$.

On en déduit, par suite,

$$SO^4H^2_{sol.} + SO^4Pb_{sol.} = SO^4H^2SO^4Pb_{sol.} + 4^{Cal},6.$$

Cette quantité de chaleur est bien de l'ordre de grandeur auquel on pouvait s'attendre. En tous cas, il sera facile d'en vérifier la valeur.

III. Soient encore deux cas examinés par M. Colson et relatifs à l'action de certaines bases organiques sur le chlorhydrate d'ammoniaque :

$$(1)\quad C^5H^{11}AzHCl_{sol.} + AzH^3_{gaz.} = AzH^4Cl_{sol.} + \underbrace{C^5H^{11}Az_{liq.}}_{\text{Pipéridine.}} + 8^{Cal},8,$$

$$(2)\quad C^8H^{19}AzHCl_{sol.} + AzH^3_{gaz.} = AzH^4Cl_{sol.} + \underbrace{C^8H^{19}Az_{liq.}}_{\text{Diisobutyl-amine.}} + 5^{Cal},5.$$

D'après ces nombres thermiques, les réactions doivent être toutes deux possibles. En effet, L dans le cas du gaz ammoniac est égal à $240^{\circ},5 \times 22 = 5^{Ca.},3$; si donc on peut

compter sur l'exactitude du deuxième nombre, ces deux réactions sont possibles d'une façon réversible.

M. Colson (1) a trouvé que la pipéridine (réaction 1) agissait sur le sel ammoniac en dégageant du gaz ammoniac jusqu'à pression constante pour une même température. A 0°, la tension est comprise entre 759^{mm} et 762^{mm}, soit 760^{mm} environ.

Avec la diisobutylamine, les tensions sont plus faibles pour une même température. Voici ces tensions :

°	mm
0	40
11	53
35	85

Remarquons d'abord que le système le plus dissociable est celui qui correspond au dégagement calorifique le plus élevé ; ceci est certainement inexact. D'autre part, les températures normales prévues et trouvées ne se correspondent pas, il y a discordance :

	I.	II.
T trouvée................	0°	75° env.
T calculée	127°	— 23°

Les chaleurs de réaction réelles peuvent être évaluées, en partant des pressions de dissociation normales, à 6^{Cal} et $7^{Cal},65$ au lieu de $8^{Cal},8$ et $5^{Cal},5$. Il peut se faire que les réactions qui se produisent ne soient pas représentées exactement par les équations précédentes, par suite de la formation de corps intermédiaires, chlorhydrates basiques des bases précédentes. En tous cas, il y a certainement une erreur soit dans la nature des réactions admises, soit dans les nombres thermiques ; le renversement des chaleurs de réaction par rapport aux pressions de dissociation ne

(1) *Comptes rendus*, t. CXXIV, 1897, p. 502.

laisse aucun doute sur ce point. Je me propose d'ailleurs de revenir sur ces questions.

IV. Soit encore l'action de l'acide sulfurique sur le fluorure de calcium, qui conduit à l'équation thermique

$$SO^4Ca_{sol.} + 2HF_{gaz.} = CaF^2_{sol.} + SO^4H^2_{liq.} + 6^{Cal},2,$$

soit par molécule gazeuse $3^{Cal},1$.

Le gaz fluorhydrique bout sous la pression atmosphérique à 19°,4 et possède, par suite, une chaleur de volatilisation voisine de $6^{Cal},4$, nombre bien supérieur à $3^{Cal},1$; il en résulte que la réaction précédente n'est pas réversible et, par suite, n'est possible que dans le sens de la mise en liberté du gaz.

V. La transformation du sulfate de plomb sec en sulfure correspondrait à une absorption de chaleur de 8^{Cal} supérieure à la chaleur de formation du sulfate acide de plomb; la réaction n'est donc pas réversible :

$$SO^4Pb_{sol.} + H^2S_{gaz.} = SO^4H^2_{liq.} + PbS_{sol.} - 8^{Cal}.$$

Il n'en serait plus de même si l'on remplaçait, dans le système précédent, l'acide sulfurique concentré par l'acide sulfurique étendu. Supposons ce dernier en quantité suffisante pour que la réaction ne modifie pas sensiblement sa concentration et que par suite le système reste monovariant. On aura

$$SO^4Pb_{sol.} + H^2S_{gaz.} \rightleftharpoons SO^4H^2_{étendu.} + PbS + 9^{Cal},9$$

pour H^2S, qui bout à — 73°; on a sensiblement $4^{Cal},4$ pour chaleur de vaporisation. Il en résulte que la réaction doit être réversible.

Le gaz sulfurique étant soluble dans l'eau, le système étudié ne correspond pas exactement au système type, où l'on suppose le gaz insoluble dans le liquide. Avec cette réserve, on aurait pour la température normale de disso-

ciation un nombre voisin de 177°. Il sera facile en tous cas de mettre en évidence la réversibilité.

VI. L'action du magnésium sur l'eau engendre de la magnésie très peu soluble dans l'eau :

$$Mg(OH)^2 + H^2_{gaz.} = Mg_{sol.} + 2H^2O_{liq.} - 79^{Cal},8.$$

L'endothermicité du système démontre immédiatement l'irréversibilité de la réaction, qui n'est possible que dans le sens de l'action du magnésium sur l'eau, métal qui devrait attaquer l'eau déjà à la température ordinaire s'il n'y avait pas de frottement. Il en est de même pour le calcium :

$$Ca(OH)^2_{sol.} + H^2_{gaz.} = Ca_{sol.} + 2H^2O_{liq.} - 77^{Cal},6.$$

VII. L'azotate d'ammonium fondu se décompose, comme on sait, sous l'influence de la chaleur en oxyde azoteux et vapeur d'eau, seuls produits de la réaction quand celle-ci est conduite régulièrement. On a

$$Az^2O_{gaz.} + 2H^2O_{gaz.} = AzO^3(AzH^4)_{sol.} - 9^{Cal},4,$$

et, dans le cas du sel liquide, la chaleur de réaction est négative et supérieure en valeur absolue à $9^{Cal},4$ et voisine de -15^{Cal}, d'après la chaleur de dissolution du sel :

$$Az^2O_{gaz.} + 2H^2O_{gaz.} = AzO^3(AzH^4)_{liq.} - 15^{Cal}.$$

On en conclut immédiatement que la réaction est irréversible, possible seulement dans le sens de la décomposition du sel.

VIII. L'action de l'acide sulfurique concentré sur le zinc avec mise en liberté d'hydrogène est une réaction irréversible. On a, en effet,

$$SO^4Zn_{sol.} + H^2_{gaz.} = SO^4H^2_{liq.} + Zn_{sol.} - 37^{Cal},4.$$

L'endothermicité ne rend possible que l'action du zinc

sur l'acide sulfurique. C'est en effet ce qui se passe dans le voisinage de la température ordinaire, comme l'a montré M. Ditte [1]; mais, lorsque la température s'élève, au système précédent se substitue un système plus complexe,

$$SO^2{}_{\text{gaz.}} + SO^4Zn_{\text{sol.}} + (n-2)\,SO^4H^2,\,2H^2O_{\text{liq.}} = Zn_{\text{sol.}} + n\,SO^4H^2{}_{\text{liq.}},$$

qui ne rentre pas jusqu'ici dans le cadre de nos études.

IX. Examinons de même l'action de l'hydrogène sur le sulfate d'argent, très peu soluble dans l'eau. Nous avons, en supposant toujours la liqueur sulfurique en quantité considérable,

$$SO^4Ag^2{}_{\text{sol.}} + H^2 = SO^4H^2{}_{\text{étend.}} + Ag^2 + 43^{\text{Cal}},0,$$

qui forme, avec cette hypothèse, un système monovariant réversible.

La dissociation normale correspond à une température très élevée, à laquelle le système précédent ne peut plus subsister. Dans les conditions où l'acide sulfurique étendu existe, la pression de dissociation est infiniment petite, c'est-à-dire pratiquement nulle, et par suite la réaction ne peut s'effectuer que dans le sens de la mise en liberté de l'argent. Cette précipitation de l'argent est un fait depuis longtemps connu.

Comme on le voit, la réaction théoriquement réversible, mais avec une pression de dissociation infiniment petite, devient pratiquement irréversible. Si la température normale de dissociation n'était pas si élevée, il y aurait quelque espoir, en opérant en tube scellé au-dessous du point critique de l'eau, de mettre en évidence la mise en liberté d'hydrogène; mais, à 365°, la pression de dissociation serait encore extrêmement petite.

---

(1) *Leçons sur les métaux*, t. I, p. 178.

X. L'oxyde d'argent est facilement réductible par l'hydrogène; on a

$$2\,Ag(OH)^2_{sol.} + H^2_{gaz.} = 2\,Ag_{sol.} + 2\,H^2O_{liq.} + 60^{Cal},4.$$

La facilité avec laquelle l'oxyde d'argent se déshydrate semble indiquer que sa chaleur d'hydratation ne dépasse guère la chaleur de solidification de l'eau. En admettant 2^{Cal} pour cette valeur, nous obtenons $60^{Cal},4$ pour la chaleur dégagée.

Comme précédemment, on voit que la réaction est pratiquement irréversible, la pression de dissociation du système étant infiniment petite dans les conditions de température où l'eau peut exister à l'état liquide. S'il n'y a pas de frottement à la température ordinaire, l'hydrogène doit réduire l'oxyde d'argent. C'est en effet ce que l'expérience démontre et la réaction est pratiquement complète.

XI. La courbe de dissociation du sulfate d'argent solide,

$$SO^2_{gaz.} + O^2_{gaz.} + Ag^2_{sol.} \rightleftharpoons SO^4Ag^2_{sol.} + 97^{Cal},8,$$

aurait, en admettant la même chaleur de formation à haute température, comme température normale de dissociation,

$$\frac{97,8}{2 \times 37} = 1320^\circ, \qquad \text{soit} \qquad 1047^\circ\,C.$$

Le sulfate d'argent fond au rouge sombre, sans éprouver de décomposition, et il faut atteindre le rouge vif pour dissocier le sel.

A partir de la fusion, la dissociation suit une courbe plus inclinée, ce qui a pour effet de reculer cette température.

En admettant que la relation constatée entre les températures normales de sublimation et de vaporisation sub-

siste ici, on aurait

$$T_\beta = T_\alpha \times \frac{32}{30},$$

ce qui donnerait environ 1400°; la dissociation normale se ferait ainsi dans le voisinage de 1100° C.

XII. L'acide sulfurique concentré, en agissant sur le chlorure cuivrique, a donné à M. Colson ([1]) un dégagement de gaz chlorhydrique limité. Les pressions mesurées ont été les suivantes :

°	mm
0	87
12,5	99
38	192

A ce système

$$SO^4Cu_{sol.} + 2HCl_{gaz.} \rightleftharpoons CuCl^2_{sol.} + SO^4H^2_{liq.} + 17^{Cal},9$$

correspond une courbe β. La comparaison de cette courbe avec la courbe de dissociation de $AzO^3AzH^4 . \frac{3}{2}AzH^3$ permet de calculer 83° comme température normale de dissociation. D'autre part, la chaleur de réaction précédente donne 127° pour cette même température. L'écart d'une quarantaine de degrés présenté par ces deux températures peut tenir à une petite erreur dans la chaleur de réaction ou bien encore à la formation d'un corps intermédiaire, un sulfochlorure ou un chlorhydrate de chlorure.

XIII. L'hydrate de chloral

$$CCl^3CHO_{gaz.} + H^2O_{gaz.} \rightleftharpoons CCl^3CH(OH)^2_{sol.} + 24^{Cal},3$$

bout à 97°,5 en se décomposant en ses deux constituants, tous deux volatils. Quelle est la valeur de la constante pour un semblable système? Dans le cas de corps solides, la constante passait de 32 à 37, lorsque la dissociation

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXIV, 1897, p. 82.

donnait deux gaz en proportions équimoléculaires; admettons qu'elle varie ici proportionnellement et passe de 22 à 26; on peut alors calculer, à partir de la chaleur dégagée, la température normale de dissociation : on trouve ici 190°. L'écart ici dépasse certainement toutes les erreurs expérimentales, mais il faut remarquer que la constante est hypothétique et surtout que l'hydrate de chloral présente à l'état liquide des changements d'état qui compliquent le problème et entraînent certainement une courbe de dissociation anormale. La prévision du phénomène devient alors très grossière et perd toute précision.

Systèmes monovariants se dissociant en donnant un liquide à côté des gaz.

M. Bouzat a rapproché toutes les courbes de dissociation étudiées qui rentrent dans le système général

$$\text{gaz.} + \text{liq.} \rightleftharpoons \text{sol.},$$

dans lequel un liquide se dissocie en un liquide et un gaz.

Les courbes de dissociation des hydrates de gaz sont très sensiblement parallèles et constituent un faisceau de courbes moins inclinées sur l'axe des T que les courbes α. Bien entendu, il faut laisser de côté les gaz qui sont très solubles dans l'eau; il ne peut plus y avoir alors de parallélisme dans les propriétés de systèmes contenant des gaz avec des coefficients de solubilité et des chaleurs de dissolution variables de l'un à l'autre. En tous cas, avec un liquide de tension de vapeur négligeable, une faible solubilité des gaz dans ce liquide, rien ne s'oppose à l'homologie de ces courbes.

On se trouve donc ici en présence d'un troisième réseau de courbes de dissociation que j'appellerai γ.

Comme nous l'avons vu précédemment, le nombre des solides ne paraissant pas modifier les courbes de dissociation, les courbes γ correspondront au système général

$$A_{gaz.} + B_{liq.} + C_{sol.} + \ldots + D_{sol.} \rightleftharpoons A'_{sol.} + B'_{sol.} + \ldots + D'_{sol.},$$

en nous plaçant dans le cas simple où A est insoluble dans B ainsi que les solides C, ..., D', en même temps que la tension de B est négligeable. Si l'on ne s'éloigne pas trop de ces conditions idéales, le système ne sera pas modifié sensiblement.

VARIATION D'ENTROPIE.

La courbe γ passant en un point du plan étant plus relevée que la courbe α passant au même point, il en résulte que $\frac{Q}{T}$, qui varie proportionnellement à $\frac{dp}{dt}$ ou à la tangente de la courbe au point considéré, possède une plus grande valeur dans le cas des courbes γ.

On connaît peu de déterminations calorimétriques expérimentales pour ces systèmes. Mais, comme l'homologie des courbes entraîne la constance de la variation d'entropie, il suffira d'avoir quelques déterminations pour fixer la valeur de la constante.

M. Villard [1] a étudié la dissociation et mesuré la chaleur de formation des hydrates formés par les gaz Az^2O, CO^2, C^2H^4 et C^2H^2. Il a trouvé les valeurs thermiques suivantes à la température de la glace fondante :

$$Az^2O_{gaz.} + 6H^2O_{liq.} \rightleftharpoons Az^2O.6H^2O_{sol.} + 15^{Cal},04,$$
$$CO^2_{gaz.} + 6H^2O_{liq.} \rightleftharpoons CO^2.6H^2O_{sol.} + 14^{Cal},9,$$
$$C^2H^4_{gaz.} + 6H^2O_{liq.} \rightleftharpoons C^2H^4.6H^2O_{sol.} + 15^{Cal},4,$$
$$C^2H^2_{gaz.} + 6H^2O_{liq.} \rightleftharpoons C^2H^2.6H^2O_{sol.} + 15^{Cal},4.$$

---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XI, 1897, p. 289.

Les tensions, déterminées au-dessus de la pression atmosphérique, peuvent être utilisées, par comparaison avec la courbe de dissociation de l'hydrate de H^2S, par exemple, pour calculer la température normale de dissociation.

Les rapports R prennent les valeurs suivantes et conduisent aux températures indiquées :

	R.	T.
Az^2O	1,081	253°
CO^2	1,091	250,5
C^2H^4	1,062	257,4
C^2H^2	1,062	257,4

Les chaleurs de réaction sont mesurées à une température très voisine de la température normale et correspondent bien, par conséquent, à la chaleur qui doit intervenir dans le calcul de l'entropie.

On en déduit pour $\frac{Q}{T}$:

	$\frac{Q}{T}$.
	Cal
Az^2O	0,0594
CO^2	0,0594
C^2H^4	0,0598
C^2H^2	0,0598

Remarquons que, lorsque la dissociation se produit, une partie de la molécule gazeuse mise en liberté reste dissoute dans l'eau également rendue libre, et, par conséquent, ce phénomène secondaire modifie un peu les nombres thermiques précédents relatifs à la molécule gazeuse isolée tout entière à l'état gazeux.

Toutefois l'écart qui en résulte est assez faible. En effet, d'après les données mêmes de M. Villard, au lieu de $15^{Cal},04$, on doit avoir dans le cas du protoxyde

d'azote $14^{Cal},7$, ce qui abaisse $\frac{Q}{T}$ de $0^{Cal},0594$ à $0^{Cal},0581$.

Dans le cas de l'éthylène, dont la solubilité est négligeable, le nombre n'est pas modifié; avec l'acétylène $\frac{Q}{T}$ devient $0^{Cal},0587$.

On peut déterminer, d'autre part, les chaleurs de réaction par la formule de Clapeyron. C'est ce que j'ai fait en prenant les températures correspondant aux deux pressions de 6^{atm} et 10^{atm}.

		$\frac{Q}{T}$.
	Cal	Cal
Az^2O	15,95	0,063
CO^2	15,06	0,060
C^2H^4	16,54	0,063

Les valeurs de $\frac{Q}{T}$ sont un peu augmentées, comme on pouvait le prévoir. La chaleur de réaction mesurée au calorimètre est relative à la combustion de 1^{mol} de gaz avec $6H^2O$ liquide pour engendrer 1^{mol} d'hydrate. La chaleur de réaction, déduite de la formule de Clapeyron, se rapporte, au signe près, à la dissociation de l'hydrate avec mise en liberté de 1^{mol} gazeuse, ce qui entraîne la décomposition d'une quantité d'hydrate un peu supérieure à la molécule, afin de compenser la portion de gaz restée dissoute dans l'eau mise simultanément en liberté. Cette seconde valeur de Q est donc plus grande que la première.

Les valeurs de $\frac{Q}{T}$, déterminées par l'emploi de la formule de Clapeyron, seront donc d'autant plus grandes que le gaz est plus soluble. Effectivement, dans le cas du gaz sulfureux, on calcule $19^{Cal},83$ avec une température normale de dissociation de 280°, soit, pour $\frac{Q}{T}$, la valeur $0^{Cal},070$.

Avec l'hydrate de chlore, M. de Forcrand (1) a mesuré

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXIII, 1901, p. 1304.

directement au calorimètre $18^{Cal},57$, mais il convient de faire dans cette opération une correction due à la présence du chlore dans l'eau imprégnant l'hydrate, correction qui me paraît présenter une certaine incertitude. D'autre part, les courbes de M. Le Chatelier et de Roozeboom donnent respectivement $17^{Cal},40$ et $17^{Cal},85$. M. de Forcrand admet la valeur de $18^{Cal},36$. On en déduit, pour $\frac{Q}{T}$, les valeurs $0^{Cal},062$, $0^{Cal},0637$ et $0^{Cal},065$. En rapportant Q à la molécule d'hydrate, ces valeurs doivent diminuer légèrement.

D'après tous ces faits, il apparaît donc que la valeur de $\frac{Q}{T}$ doit être voisine de 60, quand on rapporte la quantité de chaleur à la dissociation de 1^{mol} d'hydrate. Nous admettrons provisoirement la valeur 60, quitte à préciser plus tard ce nombre par de nouvelles recherches. Il importe cependant de remarquer que les quatre gaz précédents, sauf le gaz carbonique, ont l'avantage d'être assez peu solubles dans l'eau et, par suite, de convenir pour la fixation de la constante cherchée.

PRÉVISION DES RÉACTIONS.

Si l'on généralise les faits qui viennent d'être exposés, on pourra, comme dans les systèmes précédemment étudiés, énoncer les conditions de réversibilité de la réaction générale

$$A_{gaz.} + B_{liq.} + C_{sol.} + \ldots + D_{sol.} \rightleftharpoons A'_{sol.} + \ldots + D'_{sol.} + Q,$$

où Q désigne toujours la chaleur de réaction à la température normale de dissociation.

La réaction sera réversible si la courbe de dissociation est tout entière au-dessous de la courbe de vaporisation du liquide A.

Soit

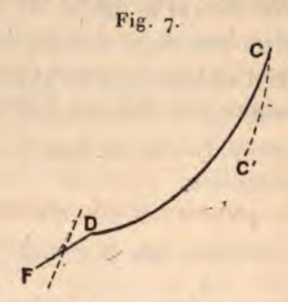
$$\log p = a + b \log Q + \frac{c}{T} Q - b \log T$$

l'équation générale des courbes γ en fonction de Q. Comme ces courbes ont, en un même point, un coefficient angulaire supérieur à celui des courbes de vaporisation, la courbe γ sera tout entière au-dessous de la courbe de vaporisation, si Q est supérieure à la valeur de Q_c relative à la courbe γ passant par le point critique du gaz A.

On pourra donc déterminer pour chaque gaz la valeur de Q_c qui lui correspond, et, lorsque Q sera plus grand que Q_c, la réaction sera réversible dans toute l'échelle des températures.

Au contraire, si Q est plus petit que Q_c, la réaction sera

Fig. 7.



théoriquement toujours possible d'une façon réversible au-dessous d'une certaine température. En effet, toutes les courbes γ situées au-dessus de la courbe CC' rencontreront nécessairement, soit la courbe de volatilisation CD, soit la courbe de sublimation FD, toutes deux plus inclinées sur l'axe des T que les courbes γ (*fig.* 7).

La réaction ne sera réversible qu'au-dessous de la température correspondant au point de rencontre. Au-dessus de cette température, elle ne pourra se produire que dans le sens de la mise en liberté du gaz.

La température normale de dissociation T sera supérieure au point d'ébullition T_0 du gaz A :

$$T > T_0.$$

Comme $\frac{Q}{T} = 0^{Cal},060$ et que $T_0 = (L+S)0^{Cal},030$, la condition de possibilité précédente peut s'écrire

$$Q > 2(L+S).$$

Si donc Q est compris entre $2(L+S)$ et Q_c, la réaction sera réversible au-dessous d'une certaine température comprise entre la température critique de A et sa température d'ébullition. Enfin, pour $Q < 2(L+S)$, la réaction sera théoriquement réversible au-dessous d'une certaine température inférieure à la température d'ébullition de A. Dans la plupart des cas, cette température sera assez basse pour être contenue dans la zone de frottement et par suite la réaction sera pratiquement impossible à réaliser.

On arrive donc finalement à la relation

$$Q > 2(L+S)$$

comme condition imposée pratiquement à la possibilité de la réaction.

APPLICATIONS.

I. Les considérations précédentes seront appliquées comme précédemment à la discussion des réactions chimiques.

Soit, par exemple, le tétrathionate de potassium, qui se décompose au-dessus de 125° en donnant du gaz sulfureux, du soufre et du sulfate. On a la réaction

$$SO^2_{gaz.} + 2\,S_{liq.} + SO^4K^2_{sol.} = S^4O^6K^2_{sol.} + 15^{Cal},4,$$

qui rentre dans le type étudié.

$L + S$ dans le cas du gaz sulfureux est égal à $7^{Cal},95$, et $2(L + S)$ est égal à $15^{Cal},90$. Il en résulte que la réaction ne pourrait être réversible qu'au-dessous de $-8°$, mais à cette température la réaction ne se produit plus; il y a donc irréversibilité, et à 125° il serait impossible, quelle que soit la pression, de combiner le gaz sulfureux avec le soufre et le sulfate pour engendrer du tétrathionate.

Le cyanure de potassium chauffé fond facilement, tandis que le cyanate peut exister à l'état solide jusqu'à des températures fort élevées :

$$2\,C\,Az\,K_{l\,q.} + O^2_{gaz.} = 2\,CO\,Az\,K_{sol.} + 150^{Cal}.$$

L'oxygène devra se fixer facilement sur le cyanure, comme l'indique l'expérience. Au contraire, on n'a jamais pu constater la réaction inverse, la dissociation du cyanate en cyanure et oxygène. En négligeant la variation de la chaleur de réaction avec la température, on arriverait à

$$\frac{150}{0^{Cal},06} = 2500° \text{ abs.},$$

c'est-à-dire à 2000° environ pour la température normale de dissociation.

La zone de réversibilité pratique correspond, comme on le voit, à des températures extrêmement élevées.

PASSAGE D'UNE COURBE α A UNE COURBE γ.

Quand un corps solide faisant partie d'un système α et situé dans le premier membre de l'équation vient à fondre, la courbe de dissociation α est alors remplacée par une courbe γ, ayant, comme point commun avec la première, le point de fusion du corps. Inversement, quand la tempé-

rature s'abaisse et que le corps liquide se solidifie, on passe d'une courbe γ à une courbe α.

M. Le Chatelier (¹) a déjà étudié ce passage dans le cas de l'hydrate de chlore; il a montré que le remplacement de l'eau liquide par la glace, dans le système en équilibre, avait pour but de donner une nouvelle courbe de dissociation plus inclinée sur l'axe des températures que la première.

Roozeboom (²), qui a effectué plus tard des mesures de dissociation de l'hydrate de chlore avec l'eau liquide et l'eau solide, a donné des nombres qui peuvent être utilisés pour calculer, par exemple, la température normale de dissociation du système où intervient la glace :

$$Cl^2_{gaz.} + 6H^2O_{sol.} \rightleftharpoons Cl^2.6H^2O_{sol.}$$

D'après Roozeboom, ces deux courbes se coupent à $-0^\circ,24$. Au-dessus de ce point doit commencer une courbe γ entièrement déterminée soit par la connaissance du point triple, soit par la connaissance de la chaleur dégagée dans la réaction.

Les courbes de M. Le Chatelier et de Roozeboom ont donné $17^{Cal},4$ et $17^{Cal},8$ comme chaleurs de réaction. En prenant la moyenne, nous aurons $17^{Cal},6$. Je préfère ce nombre à la valeur $18^{Cal},3$ admise par M. de Forcrand, à cause de la solubilité du chlore, qui, comme je l'ai fait remarquer, a pour effet d'augmenter la valeur de Q :

$$Cl^2_{gaz.} + 6H^2O_{liq.} \rightleftharpoons Cl^2.6H^2O_{sol.} + 17^{Cal},6,$$
$$Cl^2_{gaz.} + 6H^2O_{sol.} \rightleftharpoons Cl^2.6H^2O_{sol.} + 9^{Cal},2.$$

La chaleur de réaction dans le second cas est diminuée de six fois la valeur de fusion de la glace, soit $6 \times 1^{Cal},4$.

(¹) *Recherches sur les équilibres*, p. 159.
(²) *Recueil des Trav. chim. des Pays-Bas*, t. IV, p. 69.

On déduit de là la température normale de dissociation du système solide :

$$\frac{9,2}{0,032} = 287^\circ,5 \quad \text{ou} \quad 14^\circ,5\,\text{C}.$$

Avec $18^{\text{Cal}},3$ on aurait obtenu $+36^\circ$.

On peut, d'autre part, utiliser les tensions du système solide mesurées par Roozeboom pour évaluer la température qui correspondrait à 760.

Comparons, pour cela, un point de cette courbe avec un point correspondant de la courbe $ZnCl^2.2AzH^3$, soit à 222^{mm} de pression.

Les températures correspondantes sont respectivement 335° et 271° pour $ZnCl^2.2AzH^3$ et l'hydrate de chlore, ce qui entraîne pour R la valeur 1,236.

La température normale pour le chlorure est 362,7; elle est donc pour l'hydrate $\frac{362,7}{1,236} = 293,4$, soit 20°, 4 C.

La concordance est aussi grande que possible, étant donné le degré de précision que comportent de semblables relations.

Si même j'avais adopté pour Q la moyenne des trois valeurs 17,4, 17,8 et 18,3, soit 17,8, j'aurais obtenu 20°,7.

M. Villard n'a pas étudié les courbes d'équilibre de ses hydrates gazeux en présence de la phase glace; le protoxyde d'azote, dit-il, ne se combinant pas à la glace. Il y a là certainement un frottement qui doit disparaître dans des conditions convenables. Quoi qu'il en soit, on peut déterminer cette courbe *a priori* par deux méthodes différentes : 1° en faisant usage de la chaleur de réaction; 2° en tenant compte d'une donnée expérimentale fournie par M. Villard, la tension de dissociation de l'hydrate en présence de l'eau liquide à la température zéro. Il est certain que le point commun à ces deux courbes devra être

au-dessous de zéro, mais peu éloigné de cette tempéra ture. La courbe α du second système se trouve déterminée par la connaissance de ce point qui lui appartient.

J'ai voulu montrer que ces deux façons de procéder donnaient la même courbe et, par conséquent, la même température normale de dissociation.

Si l'on adopte la chaleur de réaction $16^{Cal},29$ déduite de la formule de Clapeyron pour l'hydrate d'oxyde azoteux,

$$Az^2O_{gaz.} + 6H^2O_{liq.} \rightleftharpoons Az^2O.6H^2O_{sol.} + 16^{Cal},29,$$

on en déduit pour le système à partir de l'eau solide

$$Az^2O_{gaz.} + 6H^2O_{sol.} \rightleftharpoons Az^2O.6H^2O_{sol.} + 7^{Cal},89,$$

et pour la température de dissociation sous la pression atmosphérique

$$\frac{7,89}{32} = 246^\circ \text{ abs.}$$

D'autre part, l'hydrate azoteux en présence d'eau liquide possède à 0° une pression de $9^{atm},5 = 722^{cm}$; en utilisant la courbe de dissociation de $AzH^4Cl.3AzH^3$, j'ai déterminé par tâtonnement la température qui donne cette pression : elle est égale à 300°.

La comparaison donne

$$R = \frac{300}{273} = 1,100.$$

Comme la température normale pour le chlore est de 267°,6, on en déduit, pour T, 243° absolus.

Nous avons trouvé précédemment 246°. Il y a une concordance aussi parfaite que possible en utilisant deux points de départ très différents : d'une part, la chaleur de fusion de la glace et la chaleur de réaction à partir de l'eau liquide, et, d'autre part, un point de la courbe de la dissociation du premier système.

J'ai fait les mêmes calculs avec l'hydrate carbonique. La chaleur de réaction avec la phase eau liquide est de $16^{Cal},16$; avec la phase eau solide, elle sera de

$$16,16 - 1,4 \times 6 = 7,76,$$

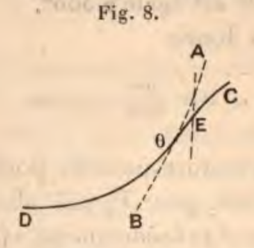
et la température normale de dissociation sera donc, dans ce cas, de 242°,5 absolus.

D'autre part, M. Villard a trouvé à 0° une pression de dissociation de $12^{atm},7$ pour le système liquide. La courbe atteint cette pression à 303°. On en déduit $R = 1,110$, et, par suite, $T = \frac{267,6}{1,11} = 241°$, nombre concordant avec le précédent.

RÉACTIONS DANS LESQUELLES ON FAIT INTERVENIR DE FORTES PRESSIONS.

Considérons une réaction formant un système monovariant avec intervention d'un seul gaz. Si la courbe de dissociation AB rencontre la courbe de vaporisation du gaz DC, comme l'indique la figure, on voit que, aux tem-

Fig. 8.



pératures supérieures à celles du point θ, la réaction n'est plus réversible; elle ne peut se produire que dans le sens de la mise en liberté du gaz :

$$A_{gaz.} + B + \ldots + C \rightleftharpoons A' + B' + C' + Q.$$

Est-il possible cependant de réaliser la combinaison dans le sens

$$A_{gaz.} + B + \ldots + C \rightarrow A' + B' + \ldots + C'$$

en faisant intervenir non plus le gaz A, mais le liquide A suffisamment comprimé ?

Quand on comprime le liquide A, sa tension maxima augmente avec la pression ; on conçoit donc que, par une pression suffisante à une température $\theta + \varepsilon$, il soit possible d'augmenter suffisamment la tension maxima pour qu'elle devienne supérieure à la pression de dissociation. A partir de ce moment, la combinaison deviendra possible.

J'en citerai un exemple. M. Villard [1] a montré que la courbe de dissociation de $Az^2O.6H^2O$ coupait la courbe des tensions maxima de l'oxyde azoteux à $+12^\circ$ avec une pression commune de $41^{atm},33$; il a pu conserver l'hydrate au-dessus de 12° en le comprimant suffisamment en présence de protoxyde liquide. Les températures de décomposition augmentent alors avec la pression, comme l'a reconnu M. Villard :

Température de décomposition.	Pression du gaz liquide.
$12^\circ,9$	100^{atm}
$13,6$	160
$14,0$	200
$14,2$	250

Je montrerai, dans un Mémoire prochain, quelles sont alors les conditions imposées pour la possibilité de la réaction.

---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XI, 1897, p. 328.

Remarque. — Les variations d'entropie pour les systèmes monovariants étudiés, avec production d'un seul gaz, sont les suivantes : 1° $\frac{Q}{T} = 0^{Cal},032$ pour les systèmes ne contenant que des corps solides ; 2° $\frac{Q}{T} = 0^{Cal},022$ pour les systèmes qui contiennent un liquide dans le système initial se dissociant, et 3° $\frac{Q}{T} = 0^{Cal},060$ pour les systèmes se dissociant avec production d'un liquide à côté des corps solides et du gaz.

La deuxième et la troisième variation d'entropie sont sensiblement les deux tiers et le double de la première. Ces rapports simples sont-ils accidentels ou bien sont-ils imposés par la nature des phénomènes? C'est un point qu'une étude plus approfondie permettra sans doute de résoudre.

Une autre remarque s'impose. La condition de réversibilité des réactions, au moins dans une certaine zone de température, se traduit dans les deux premiers cas par les inégalités

$$Q > L + S,$$
$$Q > L.$$

On voit qu'elles se ramènent toutes deux à écrire que le système envisagé avec tous les corps à l'état solide doit être exothermique dans le sens de la combinaison du gaz. On retrouve ici la chaleur chimique envisagée par Berthelot, dont le signe positif entraîne la possibilité de la réaction.

Dans le cours fait au Collège de France, en 1903-1904, sur les conditions de possibilité d'une réaction, j'avais examiné des systèmes polyvariants et considéré comme comparables tous ceux pour lesquels la loi d'équilibre isothermique est la même. J'y faisais d'ailleurs allusion

dans une Note publiée aux *Comptes rendus* ([1]). L'examen des données expérimentales fournies par quelques observateurs paraissait en accord avec cette correspondance, mais des études plus approfondies laissent prévoir que les choses sont, sans doute, plus complexes.

L'étude de ces systèmes polyvariants sera traitée dans un prochain Mémoire.

Je ne veux pas terminer ce travail préliminaire sur la Mécanique chimique sans évoquer le souvenir du maître regretté auquel j'étais lié par de vifs sentiments d'admiration et de reconnaissance. C'est grâce à lui que j'ai pu exposer publiquement, dans sa chaire du Collège de France, les quelques idées qui viennent d'être développées ([2]).

ÉTUDES RÉFRACTOMÉTRIQUES DE QUELQUES DÉRIVÉS DU MÉTHANE DANS LESQUELS DEUX ET TROIS ATOMES D'HYDROGÈNE SONT REMPLACÉS PAR DES RADICAUX NÉGATIFS;

PAR MM. A. HALLER ET P.-TH. MULLER.

On sait, depuis longtemps, que les procédés les plus simples et les plus réguliers de synthèse de certaines molécules organiques ne suffisent pas pour qu'on soit en droit d'assigner à ces dernières une constitution en harmonie avec les corps et les réactions mis en jeu.

L'adoption universelle des termes de *tautomérie,* de *desmotropie,* de *transposition moléculaire,* imaginés

([1]) T. CXL, 1905, p. 513.
([2]) Mémoire donné aux *Annales* en août 1907.

pour traduire les phénomènes observés dans l'élaboration d'un grand nombre de composés, atteste suffisamment tout l'intérêt qu'ils ont provoqué et toute l'importance qu'on y attache.

Pour nous borner aux exemples qui font l'objet de cette étude ([1]), nous rappellerons simplement que l'introduction du cyanogène dans quelques molécules organiques comme le camphre, les éthers acylacétiques, etc., en traitant leurs dérivés sodés par du chlorure de cyanogène, permettait, dans une certaine mesure, d'assigner aux nouveaux composés les formules

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix} CH.CN \\ | \\ CO \end{matrix}\right. , \qquad R\,CO - CH\left\langle\begin{matrix} CN \\ CO^2R \end{matrix}\right. ,$$

formules qui en font des dérivés méthiniques.

D'autres synthèses de ces dernières molécules, notamment celles qui consistent à les produire, soit par double décomposition entre les éthers α-chlorés des éthers acylacétiques et le cyanure de potassium ([2]), soit en faisant réagir les chlorures acides sur les éthers cyanacétiques sodés ([3]), viennent encore à l'appui de la constitution que nous leur avons attribuée primitivement :

$$\underbrace{CH^3.CO.CH\,Cl.CO^2R}_{\text{Éther acétoacétique α-chloré.}} + CN\,Na = \underbrace{CH^3.CO.CH\left\langle\begin{matrix} CN \\ CO^2R \end{matrix}\right.}_{\text{Éther acétocyanacétique.}} + Na\,Cl,$$

$$CH\,Na\,CO^2R + R\,CO\,Cl = R\,CO.CH\left\langle\begin{matrix} CN \\ CO^2R \end{matrix}\right. + Na\,Cl.$$

([1]) A. Haller, *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 343. — A. Haller et A. Held, *Comptes rendus*, t. XCV, p. 235, et *Ann. Ch. et Phys.*, 6e série, t. XVII, p. 222.

([2]) A. Haller et A. Held, *Comptes rendus*, t. CIX, p. 1625, et *Ann. Chim. et Phys.*, *loc. cit.*, p. 237.

([3]) A. Haller et A. Held, *Comptes rendus*, t. CV, p. 115, et *Ann. Chim. et Phys.*, *loc. cit.*, p. 141.

L'allure spéciale, vis-à-vis des réactifs, de quelques dérivés obtenus avec ces molécules, a toutefois modifié nos vues concernant leur constitution dans certains milieux.

Ainsi, quand on traite le camphre cyanosodé par de l'iodure de méthyle ([1]), on obtient un mélange de deux dérivés dont l'un cède facilement le méthyle, sous la forme de chlorure, quand on le traite par de l'acide chlorhydrique, tandis que l'autre résiste à l'action de cet acide. Cette propriété ajoutée à d'autres nous a conduits à assigner à ces deux isomères les formules

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l} C\left\langle\begin{array}{l}CH^3\\ CN\end{array}\right. \\ | \\ CO \end{array}\right. \quad \text{et} \quad C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l} C\,CN \\ \| \\ CO\,CH^3 \end{array}\right. .$$

Le premier dérive d'un camphre cyanosodé,

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l} C\,Na\,CN \\ | \\ CO \end{array}\right. ,$$

alors que le second se rattache à

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l} C\,CN \\ \| \\ CO\,Na \end{array}\right. .$$

Le camphre cyanosodé pourrait donc affecter deux formes tautomères.

Une observation du même genre, sans toutefois être aussi caractéristique, a été faite avec les sels d'argent des éthers acylcyanacétiques. Soumis à l'action des iodures alcooliques ([2]) ou des chlorures acides ([3]), ces sels donnent

---

([1]) A. Haller, *Comptes rendus*, t. CXV, p. 98, et t. CXXXVI, p. 788. — A. Haller et J. Minguin, *Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 690.

([2]) A. Haller et G. Blanc, *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 1221.

([3]) E. Schmidt, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Paris, 1907, p. 10 et suivantes.

naissance aux composés

$$R.\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle OR'}{C} = C\begin{matrix}\diagup CN \\ \diagdown CO^2R''\end{matrix}, \qquad R.\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle OCOR'}{C} = C\begin{matrix}\diagup CN \\ \diagdown CO^2R''\end{matrix},$$

véritables dérivés énoliques de ces éthers. Ils en ont d'ailleurs toutes les propriétés.

Il semblerait donc que la première de ces molécules puisse affecter, tout au moins à l'état de combinaison avec le sodium, deux formes : une forme cétonique et une forme énolique.

Quant aux éthers acylcyanacétiques, il est probable que dans certaines conditions ils peuvent aussi prendre les deux formes isomères, bien que jusqu'à présent nous n'ayons pu obtenir que des dérivés de la forme énolique.

Les quelques exemples qui précèdent nous montrent qu'au cours des traitements auxquels ces molécules sont soumises, elles peuvent subir des tautomérisations qu'on peut nettement déceler par nos méthodes chimiques.

Mais aucune de ces méthodes ne nous permet de savoir si, à l'état libre, à l'état statique, ces composés affectent l'une ou l'autre forme ou les deux à la fois.

Acidité des composés méthéniques et méthiniques (1). *Leur pouvoir réfringent moléculaire.* — L'un de nous a montré par de nombreux exemples (2) combien l'acidité de certaines molécules pouvait être accrue par l'introduction de radicaux dits *négatifs*.

Une façon très générale de déceler l'acidité d'une substance peu acide est d'isoler l'un de ses sels, par exemple

---

(1) Bien que ces acides donnent naissance à des dérivés de substitutions énoliques, nous n'en conservons pas moins la dénomination d'acides méthéniques et méthiniques pour les distinguer des acides carboxylés.

(2) A. Haller, *Ann. Chim. et Phys.*, 6e série, t. XVI, p. 403; t. XVII, p. 237.

le sel de sodium à l'état solide. Mais l'existence du sel ne nous renseigne aucunement sur le degré d'acidité ou, comme on dit souvent, sur la force de l'acide.

Seules les méthodes physico-chimiques sont ici capables de nous tirer d'affaire.

C'est ainsi que l'un de nous, en collaboration avec M. A. Güntz (1), a montré que les chaleurs de neutralisation des acides méthiniques qui renferment les groupements éthers cyanomalonique, acéto- et benzoylcyanacétiques, par la baryte et la soude, sont du même ordre de grandeur que celles de l'acide chlorhydrique, pour le premier, et que celles des acides formique, acétique et tartrique pour les seconds.

D'autre part, M. Guinchant (2) a étudié un grand nombre des mêmes dérivés cyanés à l'aide de la conductibilité électrique, en solution aqueuse, et il a trouvé que les composés méthiniques sont beaucoup plus forts que les méthéniques.

La constante d'affinité de l'éther cyanomalonique s'élève notamment à $3,7.10^{-2}$, ce qui montre que cet acide est comparable à l'acide chlorhydrique; son sel sodique est très stable dans l'eau.

Au contraire, certains composés méthéniques ont une acidité extrêmement faible et leurs sels de sodium subissent au sein de l'eau une hydrolyse considérable.

L'existence du caractère acide fait surgir d'autres questions. Nous devons distinguer, en solution, entre la molécule neutre, non ionisée, et la molécule ionisée. La formule exprime certainement la constitution de la molécule neutre qui nous montre les atomes d'hydrogène *typiques* liés au carbone.

---

(1) A. Haller et A. Güntz, *Comptes rendus*, t. CVI, p. 1473.

(2) Guinchant, *Thèse de la Faculté des Sciences de Paris*, 1897, p. 101.

Mais, dans la molécule dissociée, l'anion conserve-t-il la même constitution? N'y a-t-il pas de transposition moléculaire dans laquelle l'hydrogène acide ira se fixer près de l'atome plus négatif de l'oxygène ou même de l'azote?

Le problème ne peut guère se résoudre à l'aide des procédés de la Chimie pure, obligée de se servir de certains réactifs et de provoquer des réactions, si minimes soient-elles. Or, on sait que la tautomérie est produite par des quantités souvent très faibles de substances ajoutées qui agissent en véritables catalysateurs, ou bien se fixent définitivement en donnant un état final caractéristique de l'équilibre actuel, et souvent incapable de nous renseigner sur l'état initial.

Ici encore les méthodes physico-chimiques sont tout indiquées; elles permettent fréquemment d'étudier le corps à l'état pur, s'il est liquide, et dans tous les cas il suffit d'avoir recours à un dissolvant qu'on peut varier pour déterminer son influence. Ce sont ces motifs qui nous ont engagés à entreprendre l'étude optique des dérivés cyanés.

Dans la première Partie de notre travail nous indiquons la réfraction et la dispersion moléculaire de nos substances, et nous comparons ces valeurs expérimentales avec les nombres calculés au moyen des modules de Brühl pour la raie α et la dispersion, de Conrady pour la raie D. Il ne faut pas perdre de vue que ces modules ont été déterminés à l'aide d'un certain nombre de molécules relativement simples, c'est-à-dire ne contenant pas deux ou plusieurs radicaux négatifs *différents*. Avec ces réserves il résulte des Tableaux de Brühl que la réfraction moléculaire d'un composé énolique [— C(OH) : C <] dépasse celle d'un composé cétonique [— CO — CH <] de 1,01 pour la raie α et de 0,94 pour la raie D. La dispersion moléculaire

$(M_\gamma - M_\alpha)$ des corps énoliques est également plus grande; différence 0,16.

Les Tableaux I et I *bis* résument les premières expériences. Elles portent sur dix substances dont six ont été examinées à l'état liquide et quatre en dissolution dans le toluène. Ce dissolvant ne semble pas modifier la constitution des corps qu'on y dissout; nous l'avons du reste vérifié en étudiant deux de nos substances sous la forme liquide et sous la forme dissoute; on voit que les divergences ne sont pas considérables. Si d'ailleurs on compare les corps dissous entre eux, on trouve qu'ils sont bien les homologues les uns des autres. Par exemple, pour la raie D, l'incrément moyen CH^2 est donné par les nombres suivants, en prenant comme terme de comparaison l'acétylcyanacétate de méthyle $CH^3CO.\overset{\diagup CN}{CH} - CO^2CH^3$:

$CH^3.CO.\overset{\diagup CN}{CH} - CO^2C^3H^7$
Acétylcyanacétate de propyle :
$4,72 \times 2$

$CH^3CO.\overset{\diagup CN}{CH} - CO^2C^5H^{11}$
Acétylcyanacétate d'amyle :
$4,62 \times 4$

$C^2H^5CO.\overset{\diagup CN}{CH} - CO^2CH^3$
Propionylcyanacétate de méthyle:
$4,51$

$C^3H^7CO.\overset{\diagup CN}{CH}.CO^2CH^7$
n-butyrylcyanacétate de méthyle :
$4,57 \times 2$

L'incrément normal est 4,60.

La comparaison est tout aussi favorable pour les corps *liquides*, à la condition de faire deux groupes, l'un comprenant les trois substances qui renferment le radical méthyle, l'autre les trois substances qui ne contiennent pas ce radical.

TABLEAU I.

	p (1).	d_4^{20}.	N_{20}.	α.	D.	β.	γ.
$CH^3.CO.CH(CN).COOCH^3$	4,0012	0,8754	0,2484	1,4915	1,4959	1,5074	1,5172
				0,2397	0,2421	0,2469	0,2512
$C^2H^5.CO.CH(CN).COOCH^3$	4,4166	0,8755	0,2495	1,4914	1,4958	1,5072	»
				0,2473	0,2493	0,2543	»
n $C^3H^7.CO.CH(CN).COOCH^3$	liquide	1,0933	»	1,4722	1,4763	1,4871	1,4968
				0,2562	0,2581	0,2631	0,2676
Id.	9,4678	0,8840	0,4952	1,4903	1,4948	1,5062	»
				0,2539	0,2560	0,2611	»
$CH^3.CO.CH(CN).COOC^2H^5$	liquide	1,1107	»	1,4669	1,4710	1,4816	1,4905
				0,2498	0,2517	0,2565	0,2605
$C^2H^5.CO.CH(CN).COOC^2H^5$	Id.	1,0762	»	1,4567	1,4603	1,4697	1,4780
				0,2529	0,2546	0,2591	0,2630
n $C^3H^7.CO.CH(CN).COOC^2H^5$	Id.	1,0561	»	1,4577	1,4614	1,4706	1,4789
				0,2582	0,2600	0,2645	0,2685
iso-$C^3H^7.CO.CH(CN).COOC^2H^5$	Id.	1,0542	»	1,4570	1,4606	1,4699	1,4782
				0,2583	0,2601	0,2646	0,2686
$CH^3.CO.CH(CN).COOC^3H^7$	4,7948	0,8746	0,2482	1,4910	1,4954	1,5068	1,5167
				0,2559	0,2578	0,2630	0,2677
$CH^3CO.CH(CN).COOC^5H^{11}$	liquide	1,0328	»	1,4639	1,4676	1,4772	1,4857
				0,2671	0,2690	0,2737	0,2778
Id.	5,6257	0,8743	0,2497	1,4905	1,4949	1,5063	1,5161
				0,2652	0,2672	0,2721	0,2764
$C^2H^5.O.CO.CH^2.CO-CH(CN)$ / $C^2H^5.O.CO$	6,3758	0,8809	0,2474	1,4910	1,4955	1,5067	1,5166
				0,2384	0,2406	0,2439	0,2481

TABLEAU I *bis*.

	M_α.			M_D.			M_β.	M_γ.	$M_\gamma - M_\alpha$.		
	Trouvé.	Calc. (énol).	Diff.	Trouvé.	Calc. (énol).	Diff.	Trouvé.	Trouvé.	Trouvé.	Calc. (énol).	Diff.
$CH^3.CO.CH(CN).COOCH^3$.....	33,80	32,41	1,39	34,13	32,62	1,51	34,82	35,43	1,63	0,92	0,71
$C^2H^5.CO.CH(CN).COOCH^3$....	38,32	36,98	1,34	38,64	37,22	1,42	39,41	»	»	1,03	»
n $C^3H^7.CO.CH(CN).COOCH^3$...	43,30	41,55	1,75	43,62	41,82	1,80	44,46	45,22	1,92	1,14	0,78
Id. ...	42,91	41,55	1,36	43,26	41,82	1,44	44,13	»	»	1,14	»
$CH^3.CO.CH(CN).COOC^2H^5$....	38,72	36,98	1,74	39,01	37,22	1,79	39,76	40,38	1,66	1,03	0,63
$C^2H^5.CO.CH(CN).COOC^2H^5$...	42,74	41,55	1,19	43,03	41,82	1,21	43,78	44,45	1,71	1,14	0,57
n $C^3H^7.CO.CH(CN).COOC^2H^5$..	47,26	46,12	1,14	47,58	46,43	1,15	48,40	49,13	1,87	1,25	0,62
iso-$C^3H^7.CO.CH(CN).COOC^2H^5$.	47,28	46,12	1,16	47,60	46,43	1,17	48,42	49,16	1,88	1,25	0,63
$CH^3.CO.CH(CN).COOC^3H^7$....	43,25	41,55	1,70	43,57	41,82	1,75	44,45	45,24	1,99	1,14	0,85
$CH^3.CO.CH(CN).COOC^5H^{11}$...	52,62	50,70	1,92	52,99	51,03	1,96	53,91	54,74	2,12	1,36	0,76
Id. ...	52,25	50,70	1,55	52,63	51,03	1,60	53,61	54,45	2,20	1,36	0,84
$C^2H^5.O.CO.CH^2.CO.CH(CN)$... / $C^2H^5.O.CO$	54,12	52,47	1,65	54,62	52,90	1,72	55,36	56,32	2,20	1,39	0,81
Moyennes des différences (énols)....			1,49			1,54					0,72
» (céto).....			2,50			2,48					0,68

Exemple. — Différence entre l'acétylcyanacétate d'amyle et

$$\left\{ \begin{array}{c} n\,C^3H^7.CO.CH(CN) - CO^2CH^3 \\ 4{,}68 \times 2 \end{array} \right. \qquad \left\{ \begin{array}{c} CH^3.CO.CH(CN) - CO^2C^2H^5 \\ 4{,}66 \times 3 \end{array} \right.$$

Différence entre le propionylcyanacétate d'éthyle et

$$\left\{ \begin{array}{c} C^3H^7.CO.CH(CN) - CO^2C^2H^5 \\ 4{,}55 \end{array} \right. \qquad \left\{ \begin{array}{c} i - C^3H^7.CO.CH(CN).CO^2C^2H^5 \\ 4{,}57 \end{array} \right.$$

La concordance est moins bonne entre les corps méthylés et les non méthylés.

Exemple. — Différence entre le propionylcyanacétate d'éthyle et

$$\left\{ \begin{array}{c} CH^3.CO.CH(CN) - CO^2C^2H^5 \\ 4{,}02 \end{array} \right. \qquad \left\{ \begin{array}{c} CH^3.CO.CH(CN) - CO^2C^5H^{11} \\ 4{,}98 \times 2 \end{array} \right.$$

Malgré cette divergence, il nous paraît légitime d'affirme que toutes ces substances se comportent *à peu près* de la même manière au point de vue optique, c'est-à-dire qu'elles sont bâties sur le même type, qu'elles possèdent la même constitution. Nous y reviendrons plus loin.

En se reportant à notre Tableau, on constate que les nombres se rapprochent plus de ceux qu'on calcule avec la forme énolique que de ceux qu'exigerait la forme cétonique. Cependant il est impossible de ne pas être frappé de l'écart considérable qui sépare l'expérience de la théorie (énol) et qui est même plus grand que celui qui devrait exister entre les deux formes cétone et énol. L'accumulation de radicaux négatifs ne suffit pas pour rendre compte, *à elle seule,* de divergences aussi

TABLEAU II.

	t.	p.	d^t_4.	N_t.	α.	D.	β.	γ.
$CN - COOC^2H^5$	20°	liquide	1,0034	»	1,3801	1,3821	1,3872	1,3915
					0,2309	0,2320	0,2347	0,2371
$CN - CO - COOCH^3$	25	3,7811	0,8719	0,2917	1,4872	1,4916	1,5028	1,5126
					0,1978	0,1994	0,2018	0,2034
$CH^3 - C(OC^2H^5) = C\langle^{CN}_{COOC^2H^5}$	25	7,0570	0,8745	0,3372	1,4892	1,4936	1,5051	1,5152
					0,2636	0,2660	0,2718	0,2772

TABLEAU II *bis*.

	M_α.			M_D.					$M_\gamma - M_\alpha$.		
	Trouvé.	Calc.	Diff.	Trouvé.	Calc.	Diff.	M_β.	M_γ.	Trouvé.	Calc.	Diff.
$CN.COOC^2H^5$	22,86	22,13	0,73	22,97	22,29	0,68	23,24	23,47	0,61	0,52	0,09
$CN.CO - COOCH^3$	22,35	22,26	0,09	22,53	22,47	0,06	22,80	22,98	0,63	0,53	0,10
$CH^3 - C(OC^2H^5) = C\langle^{CN}_{COOC^2H^5}$	48,23	46,27	1,96	48,67	46,59	2,08	49,74	50,72	2,49	1,24	1,25

notables (en moyenne 1,54 par rapport à la forme énolique et 2,48 par rapport à la forme cétonique).

Les Tableaux II et II *bis* nous montrent, en effet, que l'éther cyanocarbonique $CN.CO^2C^2H^5$ ne présente qu'une différence de 0,68; l'éther méthylé cyanoxalique $CN.CO.CO^2CH^3$ est même presque normal en solution toluénique. Par contre, nous constatons chez l'éther α- cyano-β-oxycrotonique ([1]),

$$CH^3 - \underset{\substack{|\\ OC^2H^5}}{C} = C\begin{cases} CN \\ CO\,OC^2H^5 \end{cases},$$

dans le même dissolvant, des différences beaucoup plus grandes, 2,08, par rapport à l'énol normal.

Une conclusion s'impose, c'est que les corps du Tableau I sont, à l'état pur ou en solution dans le toluène, des mélanges, en équilible stable, de cétone et d'énol ([2]). Seule la présence d'une double liaison, à côté de radicaux négatifs, peut expliquer de pareils écarts. Nous aurions ainsi l'équilibre

$$CH^3 - CO - \overset{\diagup CN}{CH} - CO^2C^2H^5 \rightleftharpoons CH^3 - \underset{\substack{|\\ OH}}{C} = \overset{\diagup CN}{C} - CO^2C^2H^5.$$

Nos conclusions s'appliquent aussi à l'éther cyanomalonique,

$$CN - CH\begin{cases} CO^2C^2H^5 \\ CO^2C^2H^5 \end{cases}$$

(différence 0,81), tandis que les dérivés méthylé, éthylé

([1]) HALLER, *Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 1224.

([2]) Un de nos échantillons d'éther acétylcyanacétique possédait, au bout de 2 ans, la même réfraction que le produit primitif, fraîchement distillé.

TABLEAU III.

	d_4^{20}.	α.	D.	β.	γ.
$CN - CH\langle^{COOC^2H^5}_{COOC^2H^5}$	1,0931	1,4240 0,2334	1,4263 0,2345	1,4316 0,2371	1,4362 0,2393
$CN - C(CH^3) = (COOC^2H^5)^2$	1,0695	1,4209 0,2371	1,4232 0,2382	1,4282 0,2406	1,4324 0,2427
$CN - C(C^2H^5) = (COOC^2H^5)^2$	1,0521	1,4245 0,2428	1,4267 0,2439	1,4319 0,2465	1,4363 0,2487
$CN - C(C^3H^7 n) = (COOC^2H^5)^2$	1,0332	1,4269 0,2484	1,4291 0,2495	1,4343 0,2522	1,4388 0,2545

TABLEAU III *bis*.

	M_α.			M_D.			M_β.	M_γ.	$M_\gamma - M_\alpha$.		
	Trouvé.	Calc.	Diff.	Trouvé.	Calc.	Diff.			Trouvé.	Calc.	Diff.
$CN-CH=(COOC^2H^5)^2$...	43,19	42,20	0,99	43,38	42,57	0,81	43,86	44,26	1,07	0,99	0,08
$CN-C(CH^3)=(COOC^2H^5)^2$...	47,18	46,77	0,41	47,40	47,17	0,23	47,89	48,30	1,12	1,10	0,02
$CN-C(C^2H^5)=(COOC^2H^5)^2$...	51,71	51,34	0,37	51,94	51,77	0,17	52,50	52,96	1,25	1,21	0,04
$CN-C(C^3H^7)=(COOC^2H^5)^2$...	56,39	55,91	0,48	56,65	56,37	0,28	57,25	57,76	1,37	1,32	0,05

et propylé de ce corps sont sensiblement normaux (Tableaux III et III *bis*).

Les faits suivants viennent à l'appui de notre manière de voir.

Les Tableaux IV et IV *bis* contiennent les données optiques relatives à un certain nombre de substances dissoutes dans l'alcool absolu.

On voit que ce dissolvant n'altère aucunement les réfractions moléculaires des éthers cyanacétique et malonique et du malonitrile, c'est-à-dire des corps qui sont optiquement normaux à l'état liquide pur ([1]). Nous pouvons joindre à ces substances les éthers acétylacétiques et le camphocarbonate de méthyle étudiés par Brühl et Schröder ([2]).

La réfraction moléculaire d'aucun de ces corps n'est modifiée par le dissolvant alcool. Ce sont d'ailleurs tous, sauf l'éther camphocarbonique, des composés méthéniques ([3]), c'est-à-dire renfermant un CH^2 compris entre les radicaux négatifs (CO ou CN). Les éthers propionylcyanacétique et cyanomalonique sont, au contraire, fortement influencés par l'alcool. Nous résumons ci-dessous leur allure optique.

	M_D
Éther propionylcyanacétique, à l'état pur liquide ...	43,03
Id., en solution dans l'alcool absolu	44,00
Id., calculé pour la forme énolique	41,82
Éther cyanomalonique, à l'état pur	43,38
Id., en solution dans l'alcool	44,23
Id., calculé pour la forme énolique	43,51

L'alcool exalte la réfraction moléculaire de près d'une

([1]) *Voir* Brühl, *Z. physik. Ch.*, t. XVI, 1896, p. 220 et 516.
([2]) Brühl et Schröder, *Z. physik. Ch.*, t. LI, 1905, p. 521 et 524.
([3]) Haller, *Comptes rendus*, t. CXX, 1895, p. 1193.

Tableau IV.

Solutions dans l'alcool absolu.

	t.	p.	d_4^t.	N_t.	α.	D.	γ.
1. $CN - CH^2.COOC^2H^5$	25°	4,1770	0,7953	0,2940	1,3597	1,3614	1,3692
					0,2368	0,2375	0,2425
2. $CN - CH\langle{COOC^2H^5 \atop COOC^2H^5}$	20	7,6169	0,8076	0,3325	1,3638	1,3656	1,3734
					0,2383	0,2391	0,2442
3. $C^2H^5 - CO - CH(CN) - COOC^2H^5$	20	5,2626	0,8020	0,2498	1,3643	1,3661	1,3742
					0,2590	0,2603	0,2689
4. $CH^2\langle{COOC^2H^5 \atop COOC^2H^5}$	25	6,8151	0,8001	0,3408	1,3605	1,3623	1,3702
					0,2364	0,2382	0,2437
5. $CN - CH^2 - CN$	20	4,5366	0,8013	0,5508	1,3619	1,3637	1,3715
					0,2361	0,2374	0,2423
6. $C^8H^{14}\langle{CH - CN \atop CO}$ (CH — CO joined)	25	3,0842	0,7928	0,1381	1,3609	1,3627	1,3704
					0,2763	0,2778	0,2840

TABLEAU IV *bis*.

	M_{α}.			M_{D}.				$M_{\gamma} - M_{\alpha}$.		
	Trouvé.	Calc.	Diff.	Trouvé.	Calc.	Diff.	M_{γ}.	Trouvé.	Calc.	Diff.
1. $CN.CH^2.COOC^2H^5$	26,76	26,71	négl.	26,84	26,89	négl.	27,41	0,65	0,63	négl.
2. $CN - CH\langle^{COOC^2H^5}_{COOC^2H^5}$	44,08	42,20	1,88	44,23	42,57	1,66	45,18	1,10	0,99	0,11
3. $C^2H^5 - CO - CH(CN) - COOC^2H^5$...	43,77	41,55 (1)	2,22	44,00	41,82 (1)	2,18	45,44	1,67	1,14 (1)	0,53
4. $CH^2\langle^{COO^2H^5}_{COO^2H^5}$	37,82	37,76	négl.	38,10	38,06	négl.	39,00	1,18	0,89	0,29
5. $CN - CH^2 - CN$..............	15,58	15,65	négl.	15,67	15,72	négl.	15,99	0,41	0,36	négl.
6. $C^8H^{14}\langle^{CH - CN}_{CO}$ (CH et CO liés)	48,90	48,08	0,82	49,18	48,63	0,55	50,27	1,37	1,13	0,24

(1) Nombre calculé pour la formule énolique.

unité. En d'autres termes, l'équilibre entre la forme cétonique et la forme énolique se déplace en solution alcoolique du côté énolique.

Les composés acylcyanacétiques qui présentent cet équilibre sont des molécules *méthiniques*, c'est-à-dire renfermant sous la forme ordinaire un CH entouré de radicaux négatifs (CN et CO). Parmi ces radicaux, l'un d'eux, CN, est particulièrement actif. Introduit dans les molécules acides, il exalte leur acidité, bien plus que Cl ou Br, c'est-à-dire il augmente la conductibilité électrique. En fait, tandis que les dérivés méthéniques, en CH^2, sont optiquement normaux et ne conduisent pas le courant en solution aqueuse, les éthers acylcyanacétiques et cyanomaloniques sont de véritables acides, ainsi que l'a démontré M. Guinchant (1). Nous avons donc affaire, tant pour le corps pur liquide que pour ses solutions dans le toluène, l'eau ou l'alcool, à un équilibre qui dépend de la nature du dissolvant,

$$CH^3 - CO - \overset{\diagup CN}{CH} - CO^2C^2H^5 \rightleftharpoons CH^3 - \underset{\substack{| \\ OH}}{C} = \overset{\diagup CN}{C} - CO^2C^2H^5,$$

et, quand le dissolvant permet à la molécule de s'ioniser, c'est la forme énolique qui fournit les ions et qui est en équilibre avec eux.

Malgré l'analogie entre les dérivés acylcyanacétiques que nous venons d'étudier, la constante de l'équilibre ne saurait être identique pour chacun d'eux ; nous nous rendons compte ainsi des différences d'homologie observées et qui atteignent leur maximum pour le butyrylcyanacétate d'éthyle comparé à l'acétylcyanacétate d'amyle (*voir* Tableau I *bis*).

(1) GUINCHANT, *Thèse*, 1897, p. 121.

Si nous considérons les exaltations fournies par la molécule énolisée,

$$CH^3-\underset{\substack{| \\ OC^2H^5}}{C}=C\begin{cases}CN \\ CO^2C^2H^5\end{cases}$$

(au sein du toluène), comme répondant au maximum de nos corps méthiniques cyanés, nous pouvons calculer à peu près la proportion de substance énolisée que renferment, en moyenne, les corps du Tableau I. On trouve ainsi :

Au moyen de la raie α (1)..... $\frac{2,50}{1,96+1,01}=0,84$

Au moyen de la raie D...... $\frac{2,48}{2,08+0,94}=0,82$

Au moyen de la dispersion.... $\frac{0,88}{1,25+0,16}=0,61$

soit, en moyenne, 75 pour 100 d'énol dans nos éthers acylcyanacétiques purs ou dissous dans le toluène.

La rédaction de ce Mémoire était achevée quand parurent les deux publications de Brühl (2) sur les effets optiques des radicaux non saturés. M. Brühl ne partage pas notre manière de voir, relative à l'influence des radicaux négatifs ; pour lui les exaltations sont dues au voisinage de la double liaison et de groupements non saturés. Sans vouloir répondre ici à M. Brühl, il nous semble que ce savant pousse beaucoup trop loin la généralisation ; il est amené ainsi à attribuer le caractère non saturé à des groupements tels que OH, CN, NH^2, NO^2 (3).

---

(1) Le dénominateur représente l'écart de la molécule type (α-cyano-β-éthoxycrotonate d'éthyle) par rapport à la forme cétonique.

(2) BRÜHL, *Berichte*, t. XL, 1907, p. 878 et 1153.

(3) *Voir* MICHAEL, *Ber.*, t. XLI, 1908, p. 927.

Il résulte de ce présent travail, ainsi que de nos écrits antérieurs relatifs à la réfraction de certains composés du camphre ([1]) et aux corps isonitrosés ([2]), qu'il existe un grand nombre de molécules dont on ne peut pas calculer la réfraction à l'aide des modules ordinaires (on trouvera l'indication de beaucoup de ces corps dans les Mémoires précités de Brühl). Dans tous ces divers cas, nous sommes d'avis qu'on ne doit pas procéder d'une façon absolue, mais au contraire par comparaison. Après avoir étudié l'une de ces molécules, on lui fera subir un changement peu important, et l'on comparera la nouvelle réfraction avec l'ancienne et avec celle d'autres composés connus, ayant subi les mêmes modifications.

En opérant ainsi nous nous renseignerons beaucoup plus sûrement que par des calculs quelque peu arbitraires tendant à fixer la valeur de la réfraction de tel élément ou de tel radical dans d'innombrables cas particuliers.

Dans les Tableaux I, II, etc., p représente le poids du corps contenu dans 100g de solution; d_4^t, la densité de cette solution à la température t rapportée au vide et à l'eau à 4°; N_t, sa normalité exacte à t; α, D, β et γ sont les indices pour ces différentes raies. Au-dessous de chaque indice (exemple : 1,4915) figure la réfraction spécifique du corps dissous (exemple : 0,2397).

Les Tableaux I *bis*, II *bis*, etc., nous donnent les réfractions moléculaires M_α, M_D, etc., du corps dissous, calculées à l'aide des nombres des Tableaux I, II, etc., les dispersions moléculaires $M_\gamma - M_\alpha$, ainsi que les valeurs théoriques calculées avec les modules de Conrady (raie D) et de Brühl (raie α et dispersion).

([1]) A. Haller et P.-Th. Muller, *Comptes rendus*, t. CXXVIII, 1899, p. 1370.

([2]) P.-Th. Muller et Ed. Bauer, *J. de Ch. phys.*, t. I, 1903, p. 190.

ACTION DE L'ACIDE HYPOIODEUX NAISSANT SUR LES ACIDES NON SATURÉS. LACTONES IODÉES;

PAR M. J. BOUGAULT.

CHAPITRE I.

Comme suite au travail paru dans ce Recueil ([1]) où j'ai étudié l'action de l'acide hypoiodeux naissant (produit par I et par HgO en présence d'eau) sur quelques carbures non saturés, estragol, styrolène, anéthol, etc., je me suis proposé d'appliquer la même réaction à d'autres composés non saturés, et, en particnlier, aux acides renfermant une liaison éthylénique.

Je me suis adressé d'abord aux acides monobasiques ne contenant qu'une seule liaison éthylénique et j'ai étudié le mode de réaction de l'acide hypoiodeux sur les divers groupes de ces acides différant entre eux par la position de la liaison éthylénique. J'ai ensuite cherché quelle variation pouvait apporter dans les résultats, la présence dans l'acide, soit de plusieurs liaisons éthyléniques, soit d'un groupement cétonique, soit d'un groupement alcoolique.

En dernier lieu, j'ai appliqué cette même réaction à un acide acétylénique : l'acide phénylpropiolique.

I. — Acides monobasiques monoéthyléniques.

Le mode d'action des divers réactifs sur les acides monoéthyléniques isomères est assez différent, comme on sait, suivant les positions respectives attribuées, dans les for-

---

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XXV, 1902, p. 483 à 574.

mules de constitution, au carboxyle et à la double liaison. On pouvait s'attendre également à ce que l'acide hypoiodeux donnât des résultats différents avec les divers groupes d'isomères : il en est bien ainsi en effet.

a. Acides à liaison éthylénique αβ. — Ces acides, de formule générale $R - CH = CH - CO^2H$, ne fixent pas d'une façon stable l'acide hypoiodeux, tout au moins dans les conditions de nos expériences, soit en faisant agir I et HgO sur la solution éthérée de l'acide, soit en faisant agir l'iode sur la solution aqueuse du sel de sodium. S'il y a fixation, le composé d'addition est détruit dans la suite des traitements faits dans le but de l'isoler, car on retrouve l'acide initial inaltéré.

Les acides suivants ont été essayés et ont fourni le résultat négatif indiqué :

Acide isohydrosorbinique.....	$CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH = CH - CO^2H$
» cinnamique............	$C^6H^5 - CH = CH - CO^2H$
» méthylcinnamique.....	$C^6H^5 - C(CH^3) = CH - CO^2H$
» *p.*-méthoxycinnamique..	$CH^3O - C^6H^4 - CH = CH - CO^2H$
» hydropipérique (αβ)....	$CH^2O^2 - C^6H^3 - CH^2 - CH^2 - CH = CH - C$
» hydrocinnamylidène acétique (αβ)..........	$C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - CH = CH - CO^2$

b. Acides à liaison éthylénique αα'. — Les acides de ce groupe $\left(R - C\begin{matrix}/\!\!/ CH^2 \\ \diagdown CO^2H\end{matrix}\right)$, qui présentent, avec ceux du groupe précédent, cette particularité d'avoir leur double liaison rattachée au carbone le plus voisin du groupe carboxyle, se comportent exactement comme eux, au point de vue qui nous occupe : ils ne fixent pas l'acide hypoiodeux et se retrouvent inaltérés. Acides essayés :

Acide α-méthènebutanoïque..........	$CH^3 - CH^2 - C\begin{matrix}/\!\!/ CH^2 \\ \diagdown CO^2H\end{matrix}$
» α-méthènehexanoïque.........	$CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - C\begin{matrix}/\!\!/ CH \\ \diagdown CO\end{matrix}$

» α-méthène-γ-méthylbutanoïque. $(CH^3)^2 = CH - C\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/ CH^2}{\setminus CO^2H}$

» atropique.................... $C^6H^5 - C\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/ CH^2}{\setminus CO^2H}$

» *p.*-méthoxyatropique (¹)....... $CH^3O - C^6H^4 - C\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/ CH^2}{\setminus CO^2H}$

c. Acides à liaison éthylénique βγ. — Ces acides, ainsi que les acides à liaison γδ, présentent un intérêt tout particulier. Ils fixent immédiatement l'acide hypoiodeux en donnant, sans doute, d'abord un produit d'addition

$$R - CHOH - CHI - CH^2 - CO^2H,$$

lequel se lactonise immédiatement, et l'on obtient comme produit unique une lactone iodée

$$\underbrace{R - CH - CHI - CH^2 - CO}_{O}.$$

Je reviendrai plus loin sur l'étude détaillée de ces lactones iodées en insistant sur l'intérêt qu'elles présentent pour la caractérisation des acides éthyléniques βγ, leur purification, leur séparation d'avec les acides isomères autres que les acides γδ.

Les acides étudiés dans ce groupe seront indiqués à l'étude spéciale des lactones iodées.

d. Acides à liaison éthylénique γδ. — Ces acides se comportent rigoureusement comme ceux du groupe précédent et ne peuvent en être distingués par cette réaction : ils donnent eux aussi, et dans les mêmes conditions, des lactones iodées. Il est à remarquer ici que, tandis que les acides éthyléniques βγ ne peuvent donner qu'une seule lactone iodée, les acides γδ pourraient théoriquement en

---

(¹) Cet acide nouveau que j'ai obtenu récemment à partir de l'acide *p.*-méthoxyatrolactique sera décrit dans une autre Note. Il fond à 119°-120°.

donner deux

$$\text{(I)} \qquad R-\underset{\underset{\displaystyle O}{|}}{CH}-CHI-CH^2-CH^2-\underset{|}{CO}$$

et

$$\text{(II)} \qquad R-CHI-\underset{\underset{\displaystyle O}{|}}{CH}-CH^2-CH^2-\underset{|}{CO},$$

suivant le mode de fixation de l'acide hypoiodeux sur la double liaison.

En fait, je n'ai jamais observé que la formation d'une seule lactone iodée et, étant donné, la plus grande facilité de fermeture de la chaîne en δ, et, d'autre part, l'analogie de propriétés constatées entre les lactones iodées des acides $\beta\gamma$ et $\gamma\delta$, il est naturel de leur attribuer des formules analogues ; il est donc vraisemblable que la formule (I) doit être attribuée aux lactones iodées obtenues avec les acides $\gamma\delta$. Toutefois, cette formule n'a pas été démontrée expérimentalement.

Ces lactones iodées seront étudiées plus loin avec celles dérivées des acides éthyléniques $\beta\gamma$.

e. Acides à liaison éthylénique plus éloignée du groupement. — Ces acides, traités en solution éthérée par l'iode et l'oxyde jaune de mercure, fixent l'acide hypoiodeux en donnant des acides de formule générale :

$$R-CHOH-CHI-(CH^2)^n-CO^2H,$$
$$R-CHI-CHOH-(CH^2)^n-CO^2H.$$

Je n'ai obtenu cristallisé aucun de ces acides alcools iodés ; ils sont liquides, assez altérables à l'air et à la lumière, avec mise en liberté d'iode : je ne les ai pas étudiés spécialement jusqu'ici.

II. — Acides monobasiques contenant deux liaisons éthyléniques conjuguées.

Après les acides à fonction simple et monoéthyléniques, j'ai étudié quelques acides diéthyléniques ayant leurs doubles liaisons aussi voisines que possible, c'est-à-dire possédant deux doubles liaisons conjuguées :

$$-CH=CH-CH=CH-$$

Les résultats ont été différents suivant la position du système des deux doubles liaisons dans la chaîne carbonée.

Lorsque le système des liaisons conjuguées est aussi voisin que possible du groupement CO^2H, on a des acides de formule générale

$$R-CH=CH-CH=CH-CO^2H.$$

De tels acides qui, théoriquement pourraient donner une lactone iodée de formule

$$\text{(III)} \qquad R-\underset{|}{CH}-CHI-CH=CH-\underset{|}{CO},\quad O\text{———}\,(\text{O relie CH et CO})$$

ne réagissent pas et se retrouvent inaltérés à la fin du traitement.

Trois acides de cette forme ont été essayés avec les mêmes résultats négatifs :

Acide cinnamylidène acrylique...........	$C^6H^5-CH=CH-CH=CH-CO^2H$
Acide pipérique..........	$CH^2O^2=C^6H^3-CH=CH-CH=CH-CO^2H$
Acide phénylcinnamylidène acrylique.........	$C^6H^5-CH=CH-CH=\underset{\displaystyle C^6H^5}{\underset{\vert}{C}}-CO^2H$

Cette inactivité n'est, du reste, pas due à la présence des doubles liaisons conjuguées, car l'acide cinnaményl-

isocrotonique

$$C^6H^5 - CH = CH - CH = CH - CH^2 - CO^2H,$$

qui possède également ce système de doubles liaisons, donne une lactone iodée. Elle paraît attribuable plutôt à la présence d'une double liaison dans la chaîne lactonique possible [formule (III)].

III. — Acides monoéthyléniques (βγ) et α-cétoniques.

Ce qui paraît confirmer l'hypothèse qui vient d'être émise c'est qu'un autre groupe d'acides possédant également un système de doubles liaisons d'une nature différente :

$$-CH = CH - \underset{\underset{O}{\parallel}}{C} -$$

se comporte d'une façon semblable lorsque, par suite de la position du système diéthylénique, l'une des doubles liaisons doit faire partie de la chaîne lactonique possible, tels sont, par exemple, les acides de formule générale :

$$R - CH = CH - CO - CO^2H.$$

L'acide hypoiodeux naissant ne donne pas de lactones iodées avec de tels acides.

Acides étudiés :

Acide benzalpyruvique.........	$C^6H^5 - CH = CH - CO - CO^2H$
« pipéronalpyruvique	$CH^2O^2 = C^6H^3 - CH = CH - CO - C$[illegible]
» anisalpyruvique..........	$CH^3O - C^6H^4 - CH = CH - CO - C$[illegible]
» cinnamalpyruvique.......	$C^6H^5 - CH = CH - CH = CH - CO - C$[illegible]
» furfuralpyruvique.........	$C^4H^3O - CH = CH - CO - CO^2H$
» *p.*-méthoxyhydratropalpyruvique................	$CH^3O - C^6H^4 - CH\begin{cases} CH = CH - CO - C \\ CH^3 \end{cases}$[illegible]

A la vérité, ces acides se décomposent lorsqu'on fait agir l'iode sur leurs sels de sodium dans le but d'obtenir les lactones iodées : on observe un précipité d'iodoforme

et la formation de l'aldéhyde qui a servi de point de départ pour la préparation de l'acide (par condensation avec l'acide pyruvique). On pourrait donc penser que cette décomposition est la cause de la non-formation de lactones. Mais il faut observer que la précipitation des lactones iodées est instantanée, tandis que la décomposition des acides ne se manifeste qu'au bout d'un temps appréciable, souvent 10 à 15 minutes. Il y a donc lieu de penser que, si la formation de lactones était possible, elle précéderait la décomposition et peut-être s'y opposerait; dans tous les cas on devrait observer un précipité immédiat, ce qui n'a pas lieu.

IV. — Acides monoéthyléniques ($\beta\gamma$) et α-alcooliques.

Mais si les acides précédents perdent leur double liaison cétonique par hydrogénation convenable et transformation en fonction alcoolique, ils recouvrent la propriété de donner des lactones iodées en fixant l'acide hypoiodeux. C'est ce qui a été constaté avec les différents acides α-cétoniques qui viennent d'être nommés et qui ont été convertis par hydrogénation en acides α-alcools correspondants.

Les lactones iodées obtenues seront décrites plus loin.

V. — Acides cylco-éthyléniques.

J'ai commencé l'étude, au même point de vue, des acides non saturés possédant leur liaison éthylénique dans une chaîne fermée, et dont les acides tétrahydrobenzoïques nous offrent un exemple. Ce travail n'est pas assez avancé pour que j'en puisse donner les détails maintenant; je puis dire cependant que dans les cas étudiés les réactions observées sont différentes de celles observées avec les acides à liaison éthylénique dans une chaîne linéaire. J'espère en donner bientôt quelques exemples.

VI. — Acides acétyléniques.

L'acide phénylpropiolique qui est jusqu'ici le seul acide acétylénique auquel j'ai appliqué la réaction qui nous occupe, s'est comporté d'une façon très spéciale. Quand on ajoute à une solution de phénylpropiolate de sodium suffisamment concentrée une solution d'iode dans l'iodure de potassium, il se forme au bout de peu de temps une cristallisation abondante du sel de sodium du diiodure de l'acide phénylpropiolique

$$C^6H^5 - CI = CI - CO^2H.$$

C'est même là je crois le mode de préparation le plus commode de cet acide déjà connu.

Des nombreux acides que j'ai soumis à l'action de l'acide hypoiodeux, deux seulement font exception aux règles exposées ci-dessus. Ce sont l'acide β-benzallévulinique

$$C^6H^5 - CH = C\begin{cases} CO - CH^3 \\ CH^2 - CO^2H \end{cases}$$

et l'acide cinnaménylparaconique

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CO^2H \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ C^6H^5 - CH = CH - CH - CH^2 - CH^2 - CO, \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\ \ | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\ \ O \text{―――――――――} \end{array}$$

qui ne donnent pas de lactone iodée. Quelle est la cause de ces exceptions ? Je l'ignore pour le moment.

CHAPITRE II.

I. — Action de l'iode et de l'oxyde jaune de mercure sur les acides éthyléniques.

Le mode opératoire suivi est celui que j'ai déjà indiqué pour d'autres composés éthyléniques dans un autre travail

publié dans ce *Recueil* (1). J'en rappelle les principaux points.

On dissout 1^g d'acide dans 10^{cm^3} d'éther saturé d'eau. On ajoute à la solution l'iode et l'oxyde en léger excès par rapport aux proportions indiquées par l'équation suivante :

$$2\,\text{Ac.} + 4\,\text{I} + \text{HgO} + \text{H}^2\text{O} = 2(\text{Ac.IOH}) + \text{HgI}^2.$$

On laisse en contact 24 heures; au bout de ce temps on filtre. Après s'être débarrassé de l'excès d'iode, qui colore toujours fortement l'éther, par la quantité nécessaire d'acide sulfureux, on distille l'éther. On traite le résidu par une solution aqueuse d'iodure de potassium qui dissout le biiodure de mercure.

Le produit de la réaction est ensuite traité différemment suivant l'acide dont on est parti, et par suite la nature du composé qui a pris naissance.

Je ne m'étendrai du reste pas sur ces traitements parce que, dans ce Travail, c'est surtout des lactones iodées que je vais m'occuper, et ces lactones iodées je les obtiens par une autre méthode plus facile à mettre en pratique et plus avantageuse, qu'il s'agisse simplement de la préparation des lactones iodées, ou de la séparation des acides $\beta\gamma$ et $\gamma\delta$ d'avec les acides isomères ou autres non susceptibles de donner des lactones iodées. Cet autre procédé repose sur l'action de l'iode sur les sels alcalins des acides organiques.

II. — Action de l'iode sur les sels alcalins des acides organiques.

Étant donné d'une part l'insolubilité des lactones iodées dans l'eau et dans les solutions aqueuses des carbonates

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XXV, 1902, p. 550.

alcalins, d'autre part la formation admise d'acide hypoiodeux par l'action de l'iode sur les sels alcalins en présence de l'eau, j'ai pensé qu'il suffirait de faire agir l'iode sur la solution aqueuse du sel de sodium d'un acide éthylénique $\beta\gamma$ ou $\gamma\delta$ pour réaliser la formation de la lactone iodée ; cette dernière, par son insolubilité, devait s'éliminer du champ de la réaction, et l'on pouvait espérer obtenir ainsi la transformation intégrale de l'acide en lactone iodée.

C'est ce que l'expérience a pleinement confirmé. J'ai ainsi réalisé, sous une forme remarquablement simple, un procédé de séparation des acides $\beta\gamma$ et $\gamma\delta$ bien supérieur comme précision et facilité d'exécution à ceux connus jusqu'ici ; nous reviendrons dans la suite sur ses applications spéciales.

Lorsque j'ai fait connaître ce procédé (1), j'avais indiqué de dissoudre l'acide dans un excès de carbonate de sodium ; j'ai reconnu depuis que cet exeès est absolument inutile et bien plus, qu'il est nuisible s'il est trop considérable ; avec certains acides, en présence d'un *très grand excès* de carbonate de sodium il n'y a plus aucune précipitation de lactone iodée. Il est donc utile de n'employer que la quantité d'alcali strictement nécessaire à la neutralisation de l'acide.

Voici du reste, avec tous les détails, le mode de préparation de la lactone iodée obtenue avec l'acide α-hydropipérique, mode de préparation qui s'applique à l'obtention de toutes les autres lactones iodées, tout au moins à celles qui sont susceptibles de cristalliser.

Dans un vase à large ouverture on met $4^g,40$ (1^{mol}) d'acide α-hydropipérique qu'on additionne de la quantité de carbonate de sodium strictement nécessaire pour la saturation et l'on dissout le tout dans 50^{cm^3} d'eau. On ajoute

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXIX, 1904, p. 866.

à cette solution $7^g,62$ (3^{at}) d'iode dissous dans de l'iodure de potassium [1].

Immédiatement après l'addition d'iode la liqueur se trouble et il se fait un précipité d'abord sirupeux noirâtre. On laisse en repos 24 heures. Au bout de ce temps le précipité est généralement cristallisé et la liqueur surnageante contient un excès d'iode et est parfaitement limpide.

On décante sur un filtre. Le précipité est d'abord lavé avec un peu d'eau, puis on le retire du vase aussi complètement que possible et on le triture dans un mortier avec une solution étendue de sulfite neutre de sodium et de carbonate de sodium. Lorsque la poudre a perdu sa couleur noirâtre et est devenue blanc jaunâtre, on la lave une dernière fois à l'eau. Le produit ainsi obtenu, une fois séché, représente à fort peu près la quantité théorique de lactone iodée, soit $6^g,92$.

Pour l'obtenir chimiquement pur, il suffit d'opérer une cristallisation dans l'alcool à $\frac{90}{100}$. On dissout les $6^g,92$ dans 50^{cm^3} d'alcool à $\frac{90}{100}$ bouillant; par refroidissement la presque totalité de la lactone iodée se dépose cristallisée et parfaitement pure.

Observations relatives à cette préparation. — *a.* A la rigueur il n'est pas indispensable que l'acide, qui sert à la préparation de la lactone, soit préalablement transformé en sel de sodium pour rendre possible la formation de la lactone iodée. L'iode seul, agissant en présence de l'eau, suffit pour arriver à ce résultat. Évidemment cela doit tenir à la formation d'une petite quantité d'acide hypoiodeux par la réaction de l'iode sur l'eau. Une expérience

---

(1) La solution d'iode dans KI est ainsi préparée :

Iode	25^g
KI	40^g
Eau, quantité suffisante pour 125^{cm^3}	

réalisée avec l'acide hydrocinnamylidène acétique ($\beta\gamma$) le prouve très nettement. Il convient de dire que, parmi les acides insolubles dans l'eau, cet acide se prête particulièrement bien à cet essai, car, ayant un point de fusion peu élevé (31°), il reste facilement en surfusion, ce qui rend son contact avec l'eau plus intime.

$0^g,50$ environ de cet acide ont été fondus par léger chauffage au bain-marie puis additionnés de 10^{cm^3} d'eau et de $1^g,50$ d'iode dissous dans l'iodure de potassium. On a laissé en contact pendant plusieurs jours en agitant chaque jour fréquemment. Peu à peu le produit insoluble a commencé à cristalliser et finalement s'est transformé totalement en lactone iodée identique à celle obtenue instantanément par action de l'iode sur le sel de sodium du même acide hydrocinnamylidène acétique ($\beta\gamma$).

Il est bien évident qu'un tel mode de préparation n'est pas pratique; surtout avec des acides cristallins et insolubles dans l'eau, l'opération serait interminable. Mais il était intéressant de faire remarquer la formation possible de lactone iodée par la seule action de l'iode en présence de l'eau.

b. Il importe de n'employer que la quantité de carbonate de sodium strictement nécessaire pour la saturation de l'acide. J'ai observé, en effet, depuis ma première Communication sur ce sujet [1], que le sel de sodium, sans excès de carbonate de sodium, se convertit intégralement en lactone iodée, et qu'au contraire un excès de carbonate de sodium, dès qu'il est un peu notable, diminue le rendement en lactone iodée. En présence d'un grand excès de carbonate de sodium, la réaction marche dans un sens tout différent, il peut ne pas se former trace de lactone iodée. J'ai encore observé avec certains acides $\beta\gamma$ des réactions plus compliquées, sur lesquelles je reviendrai

---

[1] *Comptes rendus*, t. CXXXIX, 1904, p. 864.

plus tard, mais qui ne se produisent, il est vrai, que dans des cas spéciaux.

Donc, première précaution, ne pas employer un excès de carbonate de sodium. On peut, cependant, pour éviter d'avoir recours à une saturation exacte, remplacer le carbonate de sodium par le bicarbonate qui ne présente pas les mêmes inconvénients. Ce sel, même à des doses dix fois plus considérables que celle nécessaire à la saturation de l'acide, n'empêche pas la formation de la lactone iodée et ne diminue pas le rendement.

c. Il peut arriver, lorsqu'on opère en solution rigoureusement neutre, que le précipité contienne d'autres produits que la lactone iodée cherchée. On peut y rencontrer en particulier des acides faibles, comme le sont certains acides éthyléniques ($\alpha\beta$) et des acides diéthyléniques tels que les acides pipérique, cinnamylidèneacrylique, etc. Ce fait tient évidemment à la réaction acide due à la formation d'acide hypoiodeux au contact de l'iode et de l'eau. De telle sorte qu'il ne faudrait pas conclure nécessairement à la présence d'un acide $\beta\gamma$ ou $\gamma\delta$ par le seul fait d'une précipitation. Mais ces précipités constitués par des acides libres, outre qu'ils ne se forment jamais instantanément comme les lactones iodées, mais seulement au bout d'un temps assez long et que leur dépôt croît très lentement, se distinguent encore facilement par leur redissolution très aisée dans les solutions étendues de carbonate de sodium.

C'est pour débarrasser le précipité de lactone iodée de la présence possible de tels acides que je recommande plus haut de laver au carbonate de sodium le précipité de lactone, en même temps qu'au sulfite pour enlever l'iode.

L'emploi de bicarbonate de sodium, dont on peut ajouter un excès, pare à cet inconvénient.

d. Un certain nombre de lactones iodées sont susceptibles de se combiner à un excès d'iode, pour donner des

combinaisons moléculaires relativement stables qui constituent des liquides épais, noirâtres, difficiles à manipuler; ces combinaisons prennent naissance dans la préparation des lactones lorsqu'on emploie un trop grand excès d'iode. Elles paraissent formées par l'union d'une molécule d'iode à une molécule de lactone iodée, comme l'indique l'expérience suivante :

1^g de la lactone iodée (p. f. 83°) préparée avec l'acide hydrocinnamylidèneacétique $\beta\gamma$ (*voir* p. 171) a été mise en contact avec une solution de 2^g d'iode dans 4^g d'iodure de potassium et 10^{cm^3} d'eau. Aussitôt la lactone s'est liquéfiée, a absorbé de l'iode et s'est convertie en un sirop noir, épais. Après 24 heures, l'iode ayant été dosé dans une partie du liquide surnageant, il a été constaté que la lactone avait absorbé environ 2^{at} d'iode par molécule.

Le corps ainsi obtenu n'est que lentement décomposé par les solutions de sulfite ou de bisulfite de sodium, mais les dissolvants de l'iode : alcool, éther, etc., le dissocient rapidement et permettent au sulfite d'absorber l'iode ainsi séparé et de régénérer la lactone iodée.

La formation de tels composés ne présente que des inconvénients; on l'évite en employant au plus 3^{at} d'iode par molécule d'acide à convertir en lactone iodée.

III. — Retour des lactones iodées aux acides $\beta\gamma$ ou $\gamma\delta$ qui ont servi a les préparer.

J'ai déjà montré dans un autre travail [1] que tous les composés d'addition de l'acide hypoiodeux avec les composés éthyléniques sont susceptibles de régénérer ces derniers lorsqu'on traite le composé d'addition par le zinc et l'acide acétique. Ce fait très général a été confirmé par plu-

---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XXV, 1902, p. 497.

sieurs auteurs (¹). Les lactones iodées, qui résultent en réalité de la déshydratation des acides-alcools iodés, produits d'addition de l'acide hypoiodeux et des acides éthyléniques, obéissent à la même règle. Et cette propriété est fort avantageuse dans l'étude des acides éthyléniques, car elle permet de retrouver la matière première à peu près intégralement, ce qui est appréciable lorsque les acides coûtent cher ou que la préparation est laborieuse.

Ce retour aux acides éthyléniques s'effectue très simplement et avec d'excellents rendements. Voici la marche d'une opération avec la lactone iodée préparée avec l'acide phénylisocrotonique, c'est-à-dire la lactone de l'acide β-iodo-γ-oxy-γ-phénylbutanoïque.

A 5^g de lactone iodée on ajoute 2^g de poudre de zinc et 25^g d'acide acétique cristallisable. On agite ; la liqueur s'échauffe et la réaction devient très vive, la température s'élève jusqu'à 80° ; on termine par un chauffage de 15 minutes au bain-marie bouillant. On enlève la majeure partie de l'acide acétique par distillation sous pression réduite ; on dilue le résidu avec 20^{cm^3} à 30^{cm^3} d'eau et l'on agite avec de l'éther qui dissout l'acide phénylisocrotonique presque pur. Une cristallisation dans l'éther avec addition d'éther de pétrole suffit pour l'obtenir très pur.

Dans le cas des lactones iodées obtenues avec les acides $R - CH = CH - CHOH - CO^2H$, on observe au sein de la liqueur acétique une cristallisation abondante qui se produit pendant la réduction de la lactone iodée par le zinc. Ce précipité n'est autre que le sel de zinc de l'acide cherché $R - CH = CH - CHOH - CO^2H$.

Ce sel de zinc, insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique, doit être décomposé par l'acide chlorhydrique. Il

(¹) L. Brunel, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. VI, 1905, p. 234 et M. Tiffeneau, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. X, 1907, p. 151.

fournit un excellent moyen d'obtenir les acides en question dans un grand état de pureté.

Les rendements sont toujours très élevés, mais non quantitatifs comme dans le cas de la formation des lactones iodées; on obtient cependant en moyenne des rendements variant de 75 à 90 pour 100 du rendement théorique.

La séparation de l'iode à l'état d'iodure de zinc est toujours intégrale et l'on peut utiliser le liquide filtré pour le dosage de l'haloïde.

La perte en acide régénéré tient vraisemblablement à la formation d'une petite quantité de lactone.

IV. — Application a la séparation des acides βγ et γδ d'avec les autres isomères. — Comparaison avec le procédé de Fittig.

Les deux faits sur lesquels je viens d'insister : 1° la formation générale des lactones iodées insolubles par l'action de l'iode sur les sels de sodium des acides βγ et γδ. 2° le retour aux acides éthyléniques par traitement des lactones iodées par le zinc et l'acide acétique, permettent, comme il est aisé de le comprendre, de séparer facilement les acides βγ et γδ de leurs isomères et même d'évaluer assez exactement leur proportion dans un mélange.

Cette méthode de séparation est très générale, d'une application remarquablement simple et de plus d'une très grande sensibilité.

L'exemple suivant en donnera une idée.

A 10 *grammes* d'acide β-hydropipérique (acide αβ, $CH^2O^2 = C^6H^3 - CH^2 - CH^2 - CH = CH - CO^2H$) j'ai ajouté 10 *centigrammes* d'acide α-hydropipérique (acide βγ, $CH^2O^2 = C^6H^3 - CH^2 - CH = CH - CH^2 - CO^2H$). Après addition de 100^{cm^3} d'eau et saturation par le bicarbonate de sodium, jai additionné le tout d'un léger excès de solution d'iode dans l'iodure de potassium. Il s'est

formé immédiatement un précipité. Ce précipité, recueilli après 24 heures, lavé avec une solution diluée de carbonate et de sulfite de sodium, pesait $0^g,12$, et après cristallisation dans l'alcool j'obtenais beaucoup plus de cristaux qu'il ne m'en fallait pour prendre le point de fusion et constater que le produit fondait bien à 103°-104°, point de fusion de la lactone iodée préparée avec l'acide α-hydropipérique (liaison éthylénique βγ).

En dehors des méthodes générales de cristallisation des sels et des acides dans les différents dissolvants, méthodes dont on connaît toute l'imperfection et le peu de spécificité quand il s'agit surtout d'acides isomères, on ne connaissait qu'une seule méthode applicable à la séparation des acides βγ et γδ d'avec leurs isomères : c'est le procédé Fittig, basé sur la formation des lactones sous l'influence de l'acide sulfurique.

Ce procédé très intéressant a rendu de grands services à son auteur dans sa magistrale étude des lactones ; elle a été fréquemment employée depuis par de nombreux chimistes. Mais il nous sera facile de nous rendre compte que la nouvelle méthode que je propose aujourd'hui est beaucoup plus avantageuse que celle de Fittig.

Rappelons d'abord en quoi consiste cette dernière. Fittig conseille d'opérer comme suit (1) :

On mesure *exactement* des volumes égaux d'acide sulfurique ($D = 1,84$) et d'eau, et l'on mélange. On emploie environ cinq parties de ce mélange pour une partie d'acide non saturé ; dans quelques cas on peut employer une plus grande quantité de mélange acide, mais jamais moins.

On chauffe le tout dans un ballon relié à un réfrigérant à reflux, en élevant lentement la température, et lorsque la température d'ébullition est atteinte, on la maintient 5 minutes en agitant le mélange avec soin. Dans tous les

(1) *Liebig's Annalen*, t. CCLXXXIII, 1894, p. 54.

cas où un acide βγ est présent, la liqueur prend une coloration jaune. Pour les acides à poids moléculaire peu élevé, la liqueur devient limpide et homogène pendant l'agitation et la transformation est terminée au bout de 5 minutes. Pour les acides qui contiennent plus de 7^{at} de carbone, la dissolution reste incomplète et alors il faut agiter très fortement, car l'acide αβ retient une partie du βγ et empêche sa transformation par l'acide sulfurique ; il faut également maintenir l'ébullition plus longtemps. Aussi est-il recommandable dans ce cas d'employer une plus grande proportion du mélange acide.

L'opération étant terminée, on laisse refroidir, on dilue avec deux fois son volume d'eau, on fait bouillir 10 minutes au réfrigérant à reflux, et l'on agite, après refroidissement avec de l'éther. L'évaporation de l'éther laisse un mélange de lactone et d'acide (autre que βγ ou γδ) ; on sature par le carbonate de sodium qui retient l'acide ; la lactone est enlevée à l'éther. L'acide est ensuite régénéré de la solution sodique par l'acide sulfurique et distillé dans un courant de vapeur d'eau.

Tel est le procédé de Fittig.

En comparant maintenant ce procédé avec celui à l'iode qui fait l'objet de ce Mémoire, on voit aisément :

1° Au point de vue opératoire le nouveau procédé ne le cède en rien au premier, au point de vue de la simplicité.

2° Le procédé à l'iode donne également des rendements théoriques. Remarquons, en outre, que beaucoup de lactones iodées sont cristallisées, tandis que la plupart des lactones simples obtenues par le procédé Fittig sont liquides; or, lorsqu'on manipule de faibles quantités de produit, l'état cristallin est beaucoup plus avantageux tant pour éviter les pertes que pour faciliter la caractérisation.

3° Le procédé Fittig n'est applicable, d'après ses

propres indications, qu'aux acides de la série grasse. Le savant allemand ([1]) fait, en effet, remarquer qu'il n'a jamais employé sa méthode à l'acide sulfurique pour la séparation des acides non saturés aromatiques, parce que, s'il est vrai que les acides éthyléniques $\beta\gamma$ et $\gamma\delta$ aromatiques donnent des lactones sous l'action de l'acide sulfurique, cet acide, au degré de concentration employé, produit des actions secondaires qui diminuent le rendement en lactone, et, en second lieu, réagit sur un grand nombre d'acides éthyléniques $\alpha\beta$ (acide cinnamique, acide phénylméthylacrylique, etc.) pour donner des acides plus condensés. De telle sorte que la nature et la proportion des acides à séparer sont modifiées au cours du dosage, ce qui rend ce dernier impraticable.

Au contraire, le nouveau procédé à l'iode s'applique à l'un et l'autre avec la même exactitude, avec cette seule différence que les lactones iodées dérivées des acides éthyléniques aromatiques étant toutes cristallisées, tandis qu'un certain nombre de la série grasse ne le sont pas, le procédé se trouve être surtout avantageux pour les acides du premier groupe, ceux auxquels le procédé Fittig n'est pas applicable.

4° Nous avons vu que non seulement les acides de formule générale $R-CH=CH-CH^2-CO^2H$ donnent des lactones iodées et sont ainsi facilement séparés de leurs isomères qui n'en donnent pas, mais tout un autre groupe d'acides intéressants répondant à la formule générale $R-CH=CH-CHOH-CO^2H$ sont dans le même cas, d'où suit également pour ces derniers la possibilité d'une séparation par le même procédé.

Or, pour tous ces acides-alcools non saturés, il ne saurait être question d'employer le procédé à l'acide sulfurique.

([1]) *Liebig's Annalen*, t. CCLXXXIII, 1894, p. 55 et 298.

Aux doses employées et même à dose plus faible, l'acide sulfurique agit sur ces acides en les transformant en produits divers qui ne se prêtent pas au but cherché, savoir la séparatiou des acides $R-CH=CH-CHOH-CO^2H$ ou leur dosage.

Seul le procédé nouveau que je propose est ici applicable.

5° Enfin, le procédé Fittig conduit à des lactones simples, et ces lactones ne permettent pas de repasser, par des procédés faciles à mettre en pratique, aux acides éthyléniques dont elles proviennent, ce qui, comme le fait remarquer Fittig lui-même [1], est un gros désavantage, car tout acide éthylénique βγ ou γδ engagé sous la forme lactone est perdu pour la suite des manipulations.

Au contraire, les lactones iodées, comme je l'ai montré plus haut, redonnent très facilement sous l'action du zinc et de l'acide acétique, et avec de bons rendements, l'acide même qui a servi à les préparer, et cela sans que j'aie jamais observé d'isomérisation pas plus avec les lactones iodées dérivées des acides éthyléniques βγ que celles dérivées des acides éthyléniques γδ. Les seuls produits qui accompagnent l'acide régénéré sont des composés neutres formés en grande partie de la lactone simple.

En résumé, le nouveau procédé à l'iode est beaucoup plus avantageux et plus général que le procédé classique de Fittig, et je ne doute pas qu'il ne rende des services aux chimistes qui auront à s'occuper des acides éthyléniques.

Je me propose, du reste, de l'appliquer moi-même à l'étude plus complète de divers cas d'isomérisation des acides βγ en acides αβ ou autres.

---

(1) *Loc. cit.*

CHAPITRE III.

Lactones iodées.

Les lactones iodées que j'ai préparées au cours de ce Travail appartiennent à la série grasse et à la série aromatique, mais principalement à cette dernière. Je donnerai peu de détails sur les lactones iodées de la série grasse, que je n'ai préparées qu'en petite quantité; je me suis borné pour la plupart à constater leur formation dans les conditions que j'ai indiquées et leur retour à l'acide générateur sous l'action du zinc et de l'acide acétique.

Les lactones iodées appartenant à la série aromatique ont été l'objet d'une étude plus complète et seront décrites plus longuement.

Je crois inutile, du reste, pour les unes ou les autres de revenir sur le procédé de préparation ainsi que sur le *modus faciendi* permettant le retour à l'acide générateur, ces deux opérations ayant été suffisamment décrites au début de cette Note.

J'indique une fois pour toutes que toutes ces lactones iodées sont insolubles dans l'eau et dans les solutions de carbonates alcalins à froid; à chaud l'attaque se produit lentement. Elles se dissolvent facilement à chaud dans les solutions aqueuses de lessive de soude et elles sont de ce fait décomposées; l'iode est enlevé intégralement. Le produit de la réaction diffère, du reste, suivant les lactones considérées; je l'ai étudié et décrit dans quelques cas.

L'alcool, l'éther, la benzine dissolvent bien, surtout à chaud, ces lactones. Pour les lactones iodées susceptibles de cristalliser, et notablement celles de la série aromatique, l'alcool est le dissolvant de choix pour leur purification. La plupart, en effet, sont très solubles à chaud dans ce liquide et très peu solubles à froid.

A. — Lactones dérivées d'acides éthyléniques a liaison βγ de formule générale $R - CH = CH - CH^2 - CO^2H$.

1. *Lactone de l'acide αα-diméthyl-β-iodo-γ-oxy-pentanoïque*

$$\begin{array}{l} CH^3 - CH - CHI - C(CH^3)^2 - CO \\ \quad\quad\;\; | \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\;\; O \text{—————————————} \end{array}$$

Ce composé a été obtenu avec l'acide αα-diméthylpentène-(βγ)-oïque $CH^3 - CH = CH - C(CH^3)^2 - CO^2H$.

Il est cristallisé, incolore, volatil, à odeur camphrée, fondant à 86°. Insoluble dans l'eau et dans les solutions froides de carbonates alcalins, il se dissout dans l'alcool et mieux dans l'éther et le benzène. Bouilli avec une solution de soude, il se dissout et se décompose; le composé régénéré par acidulation ne contient plus d'iode. Je n'ai pas poussé plus loin son étude.

2. *Lactone de l'acide αα-diméthyl-β-iodo-γ-oxybutanoïque* (obtenue avec l'acide αα-diméthylbutène-(αβ)-oïque)

$$\begin{array}{l} CH^2 - CHI - C(CH^3)^2 - CO \\ | \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ O \text{——————————————} \end{array}$$

Cette lactone est liquide, légèrement colorée en jaune par suite de la décomposition que subissent à l'air et à la lumière toutes les lactones iodées qui ne sont pas cristallisées.

Elle possède une odeur camphrée, moins forte que celle de la lactone précédente, mais cependant bien nette surtout à chaud. Comme la précédente, elle est dissoute par la lessive de soude avec décomposition.

Lactone de l'acide β-iodo-γ-oxyhexanoïque (lactone iodée obtenue avec l'acide hydrosorbique βγ)

$$CH^3 - CH^2 - \underset{\displaystyle O\,\text{————————}}{CH} - CHI - CH^2 - \underset{\displaystyle |}{CO}$$

Cette lactone forme un liquide épais coloré en jaune, non distillable sans décomposition à la pression ordinaire; elle possède une odeur légèrement aromatique, et est soluble dans l'alcool et l'éther.

4. *Lactone de l'acide β-iodo-γ-oxy-δ-phényl (méthylène-dioxy) pentanoïque*

$$\underset{(3,4)}{CH^2O^2} = \underset{(1)}{C^6H^3} - CH^2 - \underset{\displaystyle O\,\text{————————}}{CH} - CHI - CH^2 - \underset{\displaystyle |}{CO}$$

Cette lactone étant, de toutes les lactones iodées de la série aromatique, celle que j'ai le mieux étudiée, je commencerai par elle l'étude des lactones iodées de ce groupe.

L'acide hydropipérique (βγ) (acide α-hydropipérique de Fittig), qui la fournit par la méthode décrite, a été préparé par hydrogénation de l'acide pipérique au moyen de l'amalgame de sodium.

La lactone iodée correspondante est en cristaux blancs légèrement jaunâtres, stables à l'air, fondant à 104°; elle s'obtient aisément pure par une seule cristallisation dans l'alcool à $\frac{90}{100}$ bouillant (5g de lactone dans 50cm³ d'alcool).

Traitée par le zinc et l'acide acétique, elle régénère l'acide hydropipérique βγ avec un rendement de 75 à 80 pour 100.

La formule de la lactone a été vérifiée par un dosage d'iode :

	Trouvé.	Calculé.
I pour 100.......	36,60	36,70

et l'identification, avec l'acide hydropipérique βγ, de l'acide régénéré par le zinc et acide acétique.

Action de la soude. — Une solution de soude dissout la lactone iodée et la décompose en donnant l'acide γ-cétonique correspondant

$$CH^2O^2 = C^6H^3 - CH^2 - CO - CH^2 - CH^2 - CO^2H.$$

Je suis arrivé à ce résultat en opérant comme suit :

5g de la lactone iodée sont dissous à l'ébullition dans 50cm³ d'alcool à $\frac{90}{100}$. A la solution encore chaude, et avant la recristallisation, on ajoute 15cm³ de lessive de soude commerciale. On maintient sur le bain-marie bouillant pendant 5 minutes, puis on ajoute 50cm³ d'eau et l'on distille l'alcool.

La solution résiduelle est ensuite acidulée par l'acide sulfurique dilué qui fournit un précipité sirupeux, lequel ne cristallise qu'avec peine par redissolution dans le benzène chaud. Pour la purification il vaut mieux saturer exactement par le carbonate de sodium et aciduler par l'acide acétique. Ce dernier élimine la plus grande partie de la matière résineuse qui souillait l'acide et s'opposait à sa cristallisation.

On achève de purifier par cristallisation dans le benzène avec addition d'éther de pétrole. On obtient ainsi un acide fondant à 88° qui s'identifie avec l'acide γ-cétonique déjà connu.

Action du sulfite d'ammonium. — J'ai été aussi conduit incidemment à faire agir le sulfite d'ammonium sur cette lactone; le produit obtenu est le sel ammoniacal de l'acide sulfoné qui résulte du remplacement de l'iode par le reste SO^3H :

$$\begin{array}{l} CH^2O^2 = C^6H^3 - CH^2 - \underset{|}{CH} - CH(SO^3AzH^4) - CH^2 - \underset{|}{CO} \\ \phantom{CH^2O^2 = C^6H^3 - CH^2 - {}} O \text{————————————} \end{array}$$

La préparation de ce corps s'effectue comme suit :

3g de lactone iodée sont dissous dans 12^{cm^3} d'alcool à $\frac{90}{100}$ bouillant. A la solution, on ajoute 7^{cm^3} d'une solution de sulfite d'ammonium (1). Le précipité produit par affusion de la solution aqueuse se redissout presque aussitôt. Après 5 minutes d'ébullition, on laisse refroidir; le tout se prend en une masse de cristaux blancs formés de longues lamelles rectangulaires.

Ce corps est anhydre, très soluble dans l'eau chaude et moins dans l'eau froide d'où il se dépose en paillettes miroitantes.

La formule donnée plus haut a été confirmée par le dosage du soufre et de l'ammoniaque (2) :

	Trouvé.	Calculé.
Ammoniaque (AzH^3) pour 100....	5,38	5,36
Soufre pour 100.................	9,92	10,09

En dissolvant dans l'eau ce sel ammoniacal et le chauffant au bain-marie avec un excès de baryte jusqu'à cessation du dégagement de vapeurs ammoniacales, on obtient ainsi évidemment le sel de baryum de l'acide-alcool sulfoné

$$[CH^2O^2 = C^6H^3 - CH^2 - CHOH - CH(SO^3) - CH^2 - CO^2]Ba.$$

Mais je n'ai pas isolé ce sel, et en reprenant le produit de l'évaporation à sec par l'acide acétique très dilué et bouillant j'ai obtenu, après filtration chaude, une liqueur qui, par refroidissement, a laissé cristalliser un sel incolore répondant à la formule du sel de l'acide lactonique

$$\left[\begin{array}{l} CH^2O^2 = C^6H^3 - CH^2 - \underset{\displaystyle O\text{———————}}{CH} - CH(SO^3) - CH^2 - \underset{\text{——}\rfloor}{CO} \end{array}\right]^2 Ba + 2H^2O.$$

(1) Cette solution contenait environ 1g,42 d'acide sulfureux (SO^2) dans 5^{cm^3}.

(2) L'ammoniaque a été dosée par distillation en présence d'un excès de soude suivi d'un titrage alcalimétrique de la liqueur distillée, et aussi par le procédé de M. Ronchèze (*Journ. de Pharm. et de Chim.*, 6e série, t. XXV, 1907, p. 611); les deux dosages ont été concordants.

Cette formule est confirmée par le dosage du baryum qui donne pour le sel anhydre :

	Trouvé.	Calculé.
Baryum pour 100....	18,62	18,53

Quant à la fermeture de la chaîne lactonique elle est démontrée par les faits suivants :

La solution du sel est neutre à la phtaléine. Additionnée d'un excès connu de liqueur normale de soude et portée à l'ébullition, elle accuse, après titrage de l'excès d'alcali, une absorption de soude correspondant à l'ouverture de la chaîne lactonique.

Je n'ai pas poursuivi ces recherches jusqu'à l'isolement de l'acide-alcool sulfoné, mais j'ai constaté que tous ses sels sont très solubles dans l'eau ; la solution de son sel de sodium ne précipite, en effet, par aucun des réactifs ordinaires, même pas par l'acétate de plomb.

Pour m'assurer que la chaîne latérale de l'acide hydropipérique subsistait bien dans cet acide, j'ai étudié ses produits d'oxydation par le permanganate de potassium à froid (4^g de sel barytique, 300^g d'eau, 15^{cm^3} de lessive de soude et 20^g de permanganate de potassium pulvérisé). J'ai trouvé dans les produits d'oxydation les acides attendus, savoir : en dehors de l'acide sulfurique et de l'acide oxalique, l'acide pipéronylique

$$CH^2O^2 = C^6H^3 - CO^2H \text{ (p.f. 228°)},$$

l'acide homopipéronylique

$$CH^2O^2 = C^6H^3 - CH^2 - CO^2H \text{ (p.f. 127°)}$$

et l'acide méthylènedioxyphénylglyoxylique

$$CH^2O^2 = C^6H^3 - CO - CO^2H \text{ (p.f. 145°)} \text{ (1)}.$$

(1) Ce dernier acide et les analogues se caractérisent bien par ce fait que leur solution aqueuse, même non saturée par un alcali, précipite la solution de nitrate d'argent (J. Bougault, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XXV, 1902, p. 542).

5. — *Lactone de l'acide β-iodo-γ-oxy-δ-phénylpentanoïque*

$$C^6H^5 - CH^2 - \underset{\mid}{CH} - CHI - CH^2 - CO$$
$$O \text{———————————} \rfloor$$

Cette lactone a été préparée à partir de l'acide hydrocinnamylidèneacétique (p.f. 31°) obtenu lui-même soit en décomposant par ébullition la solution aqueuse de l'acide hydrocinnamylidènemalonique

$$C^6H^5 - CH^2 - CH = CH - CH(CO^2H)^2,$$

soit par hydrogénation de l'acide cinnamylidèneacrylique

$$C^6H^5 - CH = CH - CH = CH - CO^2H.$$

Ce dernier acide, outre les procédés déjà connus, peut encore être obtenu avec de bons rendements par le procédé suivant :

On part de l'acide cinnamylidènemalonique

$$C^6H^5 - CH = CH - CH = C(CO^2H)^2.$$

Cet acide est dissous à l'ébullition dans un excès de solution commerciale de bisulfite de soude (25^g à 30^g de SO^2 pour 100^{cm^3}). On fait bouillir 15 à 20 minutes et l'on filtre. On s'assure que la solution ne précipite pas par addition d'acide chlorhydrique. Dans cette opération, il se forme des dérivés sulfonés étudiés par P. Kohler (1) et notamment le composé

$$C^6H^5 - CH = CH - CH(SO^3Na) - CH^2 - CO^2Na.$$

Le liquide est additionné de son volume de lessive de soude et chauffé 3 heures entre 160° et 180° au bain d'huile, dans une bouteille à parois épaisses. Par refroidissement, le tout se prend en une masse de cristaux du

(1) *Am. chem. Journ.*, t. XXXI, 1904, p. 243-256.

sel de sodium de l'acide cinnamylidèneacétique, peu soluble dans la lessive de soude.

On reprend par l'eau, et l'on précipite par acidulation. L'acide obtenu est purifié par cristallisation dans l'alcool à $\frac{90}{100}$.

Les rendements sont très bons et supérieurs à ceux que l'on obtient en décomposant par la chaleur soit l'acide cinnamylidènemalonique, soit son sel d'aniline.

La lactone iodée préparée avec l'acide hydrocinnamylidèneacétique se présente en cristaux, blanc jaunâtre, fondant à 83°.

Ses propriétés sont tout à fait analogues à celles de la lactone précédente.

Je me suis assuré par un dosage d'iode et le retour à l'acide hydrocinnamylidèneacétique (au moyen du zinc et de l'acide acétique) qu'elle possède bien la formule indiquée plus haut :

	Trouvé.	Calculé.
Iode pour 100.......	41,87	42,05

Sous l'influence de la soude elle se transforme également, comme la lactone précédente et dans les mêmes conditions, en acide γ-cétonique

$$C^6H^5 - CH^2 - CO - CH^2 - CH^2 - CO^2H.$$

D'autre part, le sulfite d'ammonium donne aussi le sel monoammoniacal d'un acide lactonique sulfoné

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - CH^2 - \underset{|}{CH} - CH(SO^3AzH^4) - CH^2 - \underset{|}{CO} \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad O \text{———————————————} \end{array}$$

	Trouvé.	Calculé.
Ammoniaque pour 100....	6,12	6,22

plus soluble dans l'eau que celui dérivé de l'acide hydropipérique.

Ce sel ammoniacal a été également transformé en sel

de baryum

$$\left[\begin{array}{l} C^6H^5-CH^2-\underset{|}{CH}-CH(SO^3)-CH^2-CO \\ \qquad\qquad\quad O\text{———————————}\rfloor \end{array}\right]^2 Ba$$

qui, séché à l'air, retient 3^{mol} d'eau de cristallisation.

Dosage du baryum sur le sel anhydre :

	Trouvé.	Calculé.
Baryum pour 100....	21,30	21,17

6. — *Lactone de l'acide β-iodo-γ-oxy-γ-phénylbutanoïque*

$$\begin{array}{l} C^6H^5-\underset{|}{CH}-CHI-CH^2-CO \\ \qquad\quad O\text{—————————}\rfloor \end{array}$$

L'acide phénylisocrotonique qui est le point de départ de la préparation de cette lactone a été obtenu par la méthode de Fittig (1); au lieu du point de fusion 86° indiqué par cet auteur, j'ai toujours trouvé 88° pour l'acide bien purifié.

La lactone iodée fond à 116°. Elle est peu soluble dans l'éther qui peut servir à sa purification; elle est plus soluble dans la benzine et fort peu dans l'alcool à $\frac{90}{100}$.

Sous l'action de la soude d'une part, et du sulfite d'ammonium d'autre part, elle se comporte différemment des deux lactones précédentes : je reviendrai sur ces points dans une autre Note.

Dosage de l'iode dans la lactone iodée :

	Trouvé.	Calculé.
Iode pour 100.......	44,18	44,10

(1) *Liebig's Annalen*, t. CCXVI, 1882-1883, p. 97.

7. — *Lactone de l'acide α-phényl-β-iodo-γ-oxy-δ-phénylpentanoïque*

$$C^6H^5 - CH^2 - \underset{\underset{O}{|}}{CH} - CHI - CH(C^6H^5) - CO$$

(O relié à CO)

Cette lactone est préparée au moyen de l'acide hydrophénylcinnamylidèneacétique

$$C^6H^5 - CH^2 - CH = CH - CH(C^6H^5) - CO^2H,$$

obtenu lui-même suivant les indications de Rebuffat (¹).

Elle fond à 106°; cristaux blanc jaunâtre, presque insolubles dans l'alcool froid, peu solubles dans l'alcool bouillant et dans l'éther :

	Trouvé.	Calculé.
Iode pour 100	33,04	33,60

8. — *Lactone de l'acide β-iodo-γ-oxy-γ-phényl (méthoxy) butanoïque*

$$CH^3O - C^6H^4 - \underset{\underset{O}{|}}{CH} - CHI - CH^2 - CO$$

(O relié à CO)

L'acide anisylcrotonique préparé suivant la méthode de Fittig et Politis (²) donne une lactone fusible à 125°; cristaux jaunâtres, fort peu solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther, un peu plus dans la benzine.

9. — *Lactone de l'acide α-benzyl (p-méthoxy)-β-iodo-γ-oxy-γ-phényl (méthoxy) butanoïque*

$$CH^3O - C^6H^4 - \underset{\underset{O}{|}}{CH} - CHI - CH(CH^2 - C^6H^4.OCH^3) - CO$$

(O relié à CO)

Cette lactone est fournie par l'acide dianisylpentylé-

(¹) *Gazz. chim. ital.*, t. XV, p. 107 et t. XX, p. 154.
(²) *Liebig's Annalen*, t. CCLV, 1889, p. 293.

nique préparé en hydrogénant l'acide dianisylpentolique
$CH^3O - C^6H^4 - CH = CH - C(= CH - C^6H^4OCH^3) - CO^2H,$
obtenu lui-même dans la même opération que l'acide anisylcrotonique (*loc. cit.*).

Elle se présente en cristaux jaunâtres, fondant à 115°, très peu solubles dans l'alcool, peu solubles également dans l'éther froid :

	Trouvé.	Calculé.
Iode pour 100.......	28,70	28,99

B. — Lactones iodées préparées avec les acides éthyléniques (γδ), de formule générale

$$R - CH = CH - CH^2 - CH^2 - CO^2H.$$

10. — *Lactone de l'acide γ-iodo-δ-oxypentanoïque*

$$\underbrace{CH^2 - CHI - CH^2 - CH^2 - CO}_{O}$$

Cette lactone est obtenue à l'aide de l'acide allylacétique préparé en suivant le procédé Conrad et Limpach (¹).

Elle est liquide, toujours plus ou moins colorée en brun par suite de sa décomposition partielle à l'air et à la lumière, non distillable sans décomposition :

	Trouvé.	Calculé.
Iode pour 100......	56,08	56,19

J'ai vérifié que par le zinc et l'acide acétique elle régénère l'acide allylacétique et non un isomère; il n'y a pas transposition de la double liaison. Bien que la position de l'iode n'ait pas été démontrée expérimentalement, il y a tout lieu de lui attribuer la formule ci-dessus et non la suivante également possible :

$$\underbrace{CH^2I - CH - CH^2 - CH^2 - CO}_{O}$$

(¹) *Liebig's Annalen*, t. CXCII, 1878, p. 154.

11. — *Lactone de l'acide γ-iodo-δ-oxy-δ-phénylpentanoïque*

$$C^6H^5-\underset{|}{CH}-CHI-CH^2-CH^2-CO$$
$$O \text{———————————}|$$

L'acide hydrocinnamylidèneacétique à liaison éthylénique γδ a été préparé en suivant les indications de MM. Fichter et Sauer (1) au moyen de l'acide benzoylacétique et de l'éther β-iodopropionique; il fond à 90°.

La lactone iodée qu'il fournit quantitativement par l'action de l'iode sur son sel de sodium est en cristaux blanc jaunâtre, fusibles à 103°, peu solubles dans l'alcool à $\frac{90}{100}$ froid. Sous l'influence du zinc et de l'acide acétique, elle régénère l'acide primitif (p.f. 90°), sans isomérisation.

Dosage de l'iode dans la lactone iodée :

	Trouvé.	Calculé.
Iode pour 100.......	41,84	42,05

C. — Lactone dérivée d'un acide possédant deux doubles liaisons conjuguées

$(R-CH=CH-CH=CH-)$.

12. — *Lactone de l'acide β-iodo-γ-oxy-ε-phényl-hexène-(δ)-oïque*

$$C^6H^5-CH=CH-\underset{|}{CH}-CHI-CH^2-CO$$
$$O \text{———————————}|$$

J'ai fait remarquer précédemment que les acides dont les doubles liaisons conjuguées sont voisines du carboxyle

$$R-CH=CH-CH=CH-CO^2H$$

ne donnent pas de lactone iodée. Mais, si au moins un

(1) *Berichte d. d. chem. Gesell.*, t. XXXI, 1898, p. 2001.

groupement carboné sépare le carboxyle du système des doubles liaisons conjuguées, il y a formation de lactone iodée dans les conditions déjà décrites.

Les acides ainsi constitués sont d'une préparation difficile; j'en ai préparé un seul, signalé par Fittig ([1]), l'acide cinnaménylisocrotonique (p.f. 110°). J'ai obtenu cet acide en décomposant, par ébullition avec l'eau, l'acide cinnaménylparaconique ([2]).

La lactone iodée fournie par cet acide fond à 125°; elle est peu soluble dans l'alcool à $\frac{90}{100}$ froid et assez soluble dans le même dissolvant à l'ébullition :

	Trouvé.	Calculé.
Iode pour 100.......	40,82	40,44

Sous l'influence du zinc et de l'acide acétique, elle régénère l'acide cinnaménylisocrotonique.

D. — Lactones obtenues avec des acides-alcools éthyléniques (βγ), de formule générale

$$R-CH=CH-CHOH-CO^2H.$$

Pour obtenir ces acides, j'ai utilisé la méthode de M. Erlenmeyer ([3]) qui consiste à condenser les aldéhydes cycliques avec l'acide pyruvique

$$R-CHO+CH^3-CO-CO^2H=H^2O+R-CH=CH-CO-CO^2H.$$

Les acides cétoniques non saturés résultant de cette condensation sont alors hydrogénés par l'amalgame de sodium.

Je ferai remarquer toutefois que l'hydrogénation effectuée en suivant les indications d'Erlenmeyer ne m'a pas donné le résultat attendu. Le savant allemand recom-

([1]) *Liebig's Annalen*, t. CCCXXXI, 1904, p. 151.
([2]) Bougault, *Comptes rendus*, t. CXLII, 1906, p. 1541.
([3]) *Berichte d. d. chem. Gesell.*, t. XXXVI, 1903, p. 2528.

mande d'employer trois fois la quantité théorique d'amalgame; or, en respectant ces proportions, l'hydrogénation, dans mes essais, a toujours dépassé le but proposé. C'est ainsi que l'acide benzalpyruvique

$$C^6H^5 - CH = CH - CO - CO^2H,$$

traité par trois fois la quantité théorique d'amalgame de sodium nécessaire pour donner l'acide-alcool correspondant

$$C^6H^5 - CH = CH - CHOH - CO^2H,$$

ne m'a pas fourni trace de cet acide, mais un mélange de trois acides plus hydrogénés, les acides

$$C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - CHOH - CO^2H,$$
$$C^6H^5 - CH = CH - CH^2 - CO^2H$$

et

$$C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CO^2H.$$

Sans chercher à expliquer cette différence dans les résultats, je me contente d'indiquer la marche que j'ai suivie pour préparer l'acide-alcool cherché.

5^g d'acide benzalpyruvique sont dissous dans 60^g d'eau additionnés de la quantité suffisante de carbonate de sodium pour opérer la saturation. On chauffe vers 40° à 50°. Le liquide est versé dans un flacon à parois résistantes, additionné de 5^g de bicarbonate de sodium, puis, par petites portions, d'amalgame de sodium; on agite presque constamment pendant la durée de la réaction. Celle-ci s'effectue rapidement et est considérée comme terminée lorsque la liqueur primitivement jaune est devenue à peu près incolore. Il faut, pour arriver à ce résultat, employer un peu plus que la quantité d'amalgame de sodium théoriquement nécessaire pour dégager 2^{at} d'hydrogène pour 1^{mol} de l'acide à réduire.

Outre l'acide-alcool cherché, il se forme dans cette

opération une assez forte proportion d'acide-alcool saturé

$$C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - CHOH - CO^2H$$

et un ou plusieurs autres acides que je n'ai pas isolés; en outre, il peut rester de petites quantités de l'acide cétonique primitif. On utilise pour la séparation de l'acide-alcool non saturé précisément sa transformation très facile en lactone iodée.

A cet effet, la liqueur est neutralisée autant que possible par l'acide chlorhydrique, mais sans aller jusqu'à la précipitation des acides organiques; au besoin on redissout le précipité, s'il y a lieu, par un petit excès de bicarbonate de sodium. On ajoute alors un excès d'iode, et l'on recueille la lactone iodée qui se précipite.

L'acide pur s'obtient alors facilement en traitant la lactone iodée par le zinc et l'acide acétique comme il a été dit précédemment.

Les rendements ne dépassent pas 40 à 50 pour 100. Les acides anisal- et pipéronalpyruvique se comportent, au point de vue de l'hydrogénation, tout à fait comme l'acide benzalpyruvique. Mais avec l'acide cinnamalpyruvique les rendements sont très inférieurs, le nombre des acides formés est plus considérable et la séparation de l'acide-alcool

$$C^6H^5 - CH = CH - CH = CH - CHOH - CO^2H$$

plus laborieuse. Quant aux acides furfuralpyruvique (p.f. 111°) et *p*-méthoxyhydratropalpyruvique (p.f. 180°) que j'ai également préparés, ils m'ont fourni, par hydrogénation, des acides-alcools non saturés que je n'ai pu faire cristalliser et que je n'ai pas étudiés davantage. J'ai seulement constaté qu'ils donnent, comme les précédents, une lactone iodée; mais pour ces deux acides je n'ai pu réussir à obtenir les lactones iodées cristallisées.

13. — *Lactone de l'acide β-iodo-αγ-dioxy-γ-phénylbutanoïque*

$$C^6H^5—CH—CHI—CHOH—CO$$
(lactone : O relie CH et CO)

Cette lactone est obtenue par l'action de l'iode sur la solution du sel de sodium de l'acide hydrobenzalpyruvique

$$C^6H^5—CH=CH—CHOH—CO^2H.$$

Elle est en cristaux jaunâtres, se colorant vers 125° et fondant à 132° avec décomposition.

Ses solubilités dans les divers dissolvants neutres sont plus considérables que celles des lactones iodées précédentes de la série cyclique. A peine soluble dans l'eau elle se dissout notablement dans l'alcool à $\frac{90}{100}$ froid (2^g dissous dans 20^{cm^3} d'alcool à $\frac{90}{100}$ ne recristallisent pas à la température ordinaire); elle est encore plus soluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme, peu soluble dans le sulfure de carbone et à peu près insoluble dans l'éther de pétrole :

	Trouvé.	Calculé.
Iode pour 100.......	41,61	41,77

14. — *Lactone de l'acide β-iodo-αγ-dioxy-γ-phényl (méthylène dioxy) butanoïque*

$$\underset{(3.4)}{CH^2O^2}=\underset{(1)}{C^6H^3}—CH—CHI—CHOH—CO$$
(lactone : O relie CH et CO)

L'acide pipéronalpyruvique

$$CH^2O^2=C^6H^3—CH=CH—CO—CO^2H$$

se prépare comme l'acide benzalpyruvique; sa transformation en acide hydropipéronalpyruvique

$$CH^2O^2=C^6H^3—CH=CH—CHOH—CO^2H$$

s'effectue également comme celle de l'acide benzalpyruvique.

En traitant par l'iode le sel de sodium de l'acide hydropipéronalpyruvique on obtient la lactone iodée cristallisée en petites aiguilles jaunâtres fondant à 150° et s'altérant 3° ou 4° avant la fusion. Cette lactone présente les propriétés générales de la lactone précédente :

	Trouvé.	Calculé.
Iode pour 100.......	36,60	36,49

Traitée par le zinc et l'acide acétique elle régénère l'acide hydropipéronalpyruvique fondant à 143°.

15. — *Lactone de l'acide β-iodo-αγ-dioxy-γ-phényl (p-méthoxy) butanoïque*

$$
\begin{array}{l}
CH^3O - \underset{(4)}{} C^6H^4 - \underset{(1)}{} CH - CHI - CHOH - CO \\
\qquad\qquad\qquad\quad \lfloor O \rule{6em}{0.4pt} \rfloor
\end{array}
$$

Pour la préparation de l'acide anisalpyruvique on suit les indications données par Erlenmeyer pour l'acide benzalpyruvique.

L'acide anisalpyruvique fond à 131°; il est un peu soluble dans l'eau; l'addition d'acide chlorhydrique le précipite de ses solutions. Son hydrogénation par l'amalgame de sodium, conduite comme celle de l'acide benzalpyruvique donne l'acide hydroanisalpyruvique

$$CH^3O - C^6H^4 - CH = CH - CHOH - CO^2H,$$

fondant à 145° [1]. Cet acide est peu soluble dans l'eau froide, bien soluble dans l'eau chaude et ce dissolvant

---

[1] On obtient dans la même opération un autre acide qui ne paraît pas avoir été décrit jusqu'ici, c'est l'acide α-oxy-γ-phényl (*p*-méthoxy) butanoïque, fondant à 116°-117°

$$(CH^3O - C^6H^4 - CH^2 - CH^2 - CHOH - CO^2H).$$

peut être employé pour sa purification. Il n'est pas très soluble dans l'éther.

Il donne facilement une lactone iodée, fondant à 122°, un peu soluble dans l'alcool, peu dans l'éther, presque insoluble à froid dans la benzine :

	Trouvé.	Calculé.
Iode pour 100.......	38,18	38,02

Sous l'influence du zinc et de l'acide acétique, l'acide hydroanisalpyruvique (p.f. 145°) est régénéré.

16. — *Lactone de l'acide β-iodo-αγ-dioxy-ε-phényl-hexène-(δε)-oïque*

$$C^6H^5-CH=CH-\underset{\displaystyle O}{\underset{|}{CH}}-CHI-CHOH-\underset{\displaystyle \rfloor}{\underset{|}{CO}}$$

L'acide cinnamalpyruvique hydrogéné par l'amalgame de sodium fournit avec de mauvais rendements l'acide hydrocinnamalpyruvique

$$C^6H^5-CH=CH-CH=CH-CHOH-CO^2H.$$

Cet acide donne une lactone iodée fondant à 122°, en cristaux jaunâtres, possédant les caractères généraux des lactones précédentes, et, en particulier, régénérant l'acide hydrocinnamalpyruvique par l'action du zinc et de l'acide acétique.

CONCLUSIONS.

En résumé, le but de ce Travail a été l'étude de l'action de l'acide hypoiodeux naissant sur les acides non saturés et notamment les acides à liaisons éthyléniques.

Sans revenir sur les résultats déjà exposés, je dirai qu'il ressort de cette étude, comme fait principal et susceptible d'application pratique, que l'action de l'iode sur les sels de sodium des acides éthyléniques (βγ) et (γδ)

donne des lactones iodées insolubles dans l'eau et dans les solutions froides des carbonates alcalins. Cette réaction peut être utilisée, avec avantage, pour la caractérisation, la purification et la séparation des acides éthyléniques ($\beta\gamma$) et ($\gamma\delta$) d'avec les autres acides isomères ou non, qui ne réagissent pas avec l'iode dans les mêmes conditions. La séparation est sensiblement quantitative et les acides, n'ayant pas réagi, se retrouvent inaltérés dans les eaux mères et peuvent en être retirés aisément après séparation, par filtration ou décantation, de la lactone iodée précipitée.

Ce procédé présente sur le procédé classique de Fittig les avantages qui ont été énumérés dans le Chapitre II.

Au cours de ce Travail, j'ai été amené à préparer 16 lactones iodées et un certain nombre d'acides nouveaux utilisés dans ces recherches.

Les lactones iodées ont été énumérées plus haut, on les retrouvera aisément au Chapitre III.

Je rassemble ici, pour la commodité des recherches, les acides nouveaux que j'ai préparés incidemment, et qui (sauf erreur) n'ont pas été signalés jusqu'ici dans la littérature chimique :

cide pipéronalpyruvique (p.f. 161°).....................	$CH^2O^2=C^6H^3-CH=CH-CO-CO^2H$
cide hydropipéronalpyruvique (p.f. 143°)................	$CH^2O^2=C^6H^3-CH=CH-CHOH-CO^2H$
cide anisalpyruvique (p.f. 131°).	$CH^3O-C^6H^4-CH=CH-CO-CO^2H$
cide hydroanisalpyruvique (p.f. 145°).....................	$CH^3O-C^6H^4-CH=CH-CHOH-CO^2H$
cide furfuralpyruvique (p.f. 111°).....................	$C^5H^4O-CH=CH-CO-CO^2H$
cide *p*-méthoxyhydratropalpyruvique (p.f. 180°).........	$CH^3O-C^6H^4-CH-CH=CH-CO-CO^2H.$ $\diagdown$ CH^3

RECHERCHES THÉORIQUES ET EXPÉRIMENTALES SUR LES CHALEURS DE COMBUSTION ET DE FORMATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES.

TROISIÈME MÉMOIRE.

COMPOSÉS AZOXY;

Par M. P. LEMOULT.

Les azoxydérivés sont caractérisés par le groupement

$$—\overset{\overset{O}{\diagup\diagdown}}{Az — Az}—$$

dérivant du groupe Az — Az des corps hydrazoïques sur lequel est venu se fixer 1^{at} d'oxygène. D'après ce que nous savons de la manière dont se constituent les chaleurs de combustion, par totalisation d'appoints fixes propres à chaque atome de matière combustible, d'appoints dus à quelques liaisons et d'appoints négatifs φ dus à l'oxygène, le groupe $—\overset{\overset{O}{\diagup\diagdown}}{Az — Az}—$ doit apporter à la chaleur de combustion des composés où il figure : 33^{Cal} pour ses deux atomes d'azote; 37^{Cal} pour la liaison simple entre eux (*voir* ce Recueil, 8e série, t. XIII, p. 562) et un terme inconnu φ dû au commencement de combustion subi par les atomes d'azote; c'est ce terme inconnu que je me suis proposé de déterminer, de manière à pouvoir par la suite, calculer avec l'approximation ordinaire, la chaleur de combustion de n'importe quel composé de la série azoxy.

Les déterminations thermiques, faites au moyen de la bombe calorimétrique Berthelot, sont relatives aux quatre composés suivants : azoxybenzol, azoxyphénétol ortho-, azoxyphénétol para- et *m*.-azoxytoluidine.

Azoxybenzol : $C^6H^5-Az\overset{O}{\frown}Az-C^6H^5=198$.

L'échantillon employé était formé de cristaux jaune orangé fondant à 36° (indiqué 36°) dont la teneur en azote s'élevait à 14,31 pour 100, théorie pour

$$C^{12}H^{10}Az^2O : 14,14.$$

(0g,2792 de substance donnent 34cm³ d'azote à 20° sous 764mm); mis en pastilles, il brûle sans la moindre difficulté et donne les résultats suivants :

	g	cal		cal	
Subst.	0,7900...	6150,53	Soit pour 1g	7785,48	Moy. : 7783cal,52
	0,6905...	5373,1		7781,56	

ce qui, rapporté à la molécule donne,

$$Q_{vc}=1541^{Cal},1, \qquad Q_{pc}=1541^{Cal},7,$$

et pour la formation

$$C^{12}+H^{10}+Az^2+O=C^6H^5-Az\overset{O}{\frown}Az-C^6H^5 \text{ sol.. } -65^{Cal},1.$$

M. Petit avait déterminé antérieurement (ce *Recueil*, 6e série, t. XVIII, 1889, p. 160) la chaleur de combustion de l'azoxybenzol sur un échantillon parfaitement pur et trouvé le résultat (pour 1g : 7716cal, 7724cal et 7735cal)

$$Q_{pc}=1530^{Cal},1,$$

comme on le voit, la différence entre ces deux valeurs de Q_{pc} s'élève ici à $11^{Cal},6$, c'est-à-dire à plus de $\frac{1}{150}$ de la quantité mesurée; cette différence est plus grande que celles que l'on trouve ordinairement, de l'ordre de $\frac{1}{250}$; l'accord absolu entre les nombres que j'ai trouvés pour la chaleur de combustion de 1g m'a engagé à préférer la valeur que j'ai déterminée, d'autant plus qu'elle s'accorde

au mieux, comme on va le voir, avec celles qui sont relatives aux autres azoxy.

Si l'on totalise parmi tous les appoints qui forment la chaleur de combustion de l'azoxybenzol, ceux qui sont connus, on trouve

$$12.102 + 5.55 + 2.6,\overline{1}5 + 37\ (^1),\quad \text{soit}\quad 1569^{\text{Cal}},$$

ce total surpasse de $27^{\text{Cal}},1$ le nombre trouvé expérimentalement; donc il faut admettre que l'atome d'oxygène qui s'est fixé sur les deux atomes d'azote déjà unis par une double liaison a provoqué, soit par leur combustion partielle, soit par répercusion sur la valeur d'appoint de leur liaison, soit par les deux phénomènes à la fois, une perte de $27^{\text{Cal}},1$; conformément aux variations adoptées jusqu'ici, nous traduirons ce fait par le symbole $\varphi_{\text{azoxy.}} = 27^{\text{Cal}},1$ pour le corps étudié; voyons si nous retrouverons cette même valeur φ pour des corps de la même série.

Para-azoxyphénétol :

$$C^2H^5 - O - C^6H^4 - \overset{\overset{O}{\diagup\ \diagdown}}{Az - Az} - C^6H^4 - O - C^2H^5 \qquad P_m = 286.$$

Ce composé, préparé à la manière ordinaire, et cristallisé dans l'alcool, forme des aiguilles rouge orangé fondant à 137° (indiqué 134°) et contenant 10,06 pour 100 d'azote, théorie 9,79 ($0^g,3451$ de substance, donnent $30^{cm^3},5$ d'azote à 21° et 763^{mm}). Il brûle sans difficultés dans la bombe calorimétrique et donne des résultats qui sont en concordance parfaite :

	g	cal		cal	
Subst.	0,7371...	5431,83	Soit pour 1^g	7369,19	Moy. : $7369^{cal},25$
	0,7295...	5375,81		7369,30	

(¹) Ces 37^{Cal} se rapportent à la liaison simple entre les 2^{at} d'azote; *voir* composés hydrazoïques.

d'où l'on déduit par la molécule

$$Q_{vc} = 2107^{Cal},6, \qquad Q_{pc} = 2108^{Cal},7,$$

et pour la formation à partir des éléments

$$C^{16} + H^{18} + Az^2 + O^3 = C^{16}H^{18}Az^2O^3 \ldots\ldots \quad +21^{Cal},1.$$

Ortho-azoxyphénétol : $P_m = 286$.

L'azoxyphénétol ortho- préparé et purifié comme le précédent, est également en cristaux rouge orangé fondant à 101°,5 (indiqué 102°) et contenant 9,97 pour 100 d'azote, théorie 9,79 pour 100.

La combustion calorimétrique, très régulière a donné les résultats suivants :

	g	cal		cal	
Subst.	0,5608...	4111,8	Soit pour 1^g	7332,0	Moy. : $7332^{cal},0$
	0,3741...	2742,9		7332,0	

ce qui donne pour la molécule

$$Q_{vc} = 2096^{Cal},9, \qquad Q_{pc} = 2097^{Cal},8,$$

et

Chaleur de formation.......... $+32^{Cal},0$.

Les deux valeurs Q_{pc} relatives aux deux isomères ortho et para présentent entre elles une différence de $10^{Cal},9$ et l'on serait tenté d'attribuer cette différence à la différence de position des deux groupes substituants; or, on sait qu'en général, les isomères ont même chaleur de combustion, en dépit de quelques résultats contraires, dont quelques-uns ont d'ailleurs été contredits. Il vaut donc mieux, considérant que cette différence atteint à peine $\frac{1}{200}$ de la moyenne des deux valeurs, l'attribuer à quelque cause d'erreur expérimentale et prendre cette moyenne

$$Q_{pc} = 2103^{Cal},2$$

comme chaleur de combustion des azoxyphénétols.

Or, si l'on fait comme ci-dessus le total des appoints connus avec certitude par des recherches antérieures, on trouve

$$16.102 + 9.55 + 2.16,5 + 37 - 2.33, \quad \text{soit} \quad 2131^{\text{Cal}}.$$

les deux derniers termes se rapportant : l'un, 37^{Cal} à la simple liaison entre les atomes d'azote, l'autre 2.33, aux fonctions éther-oxyde que contient la molécule envisagée (en ortho ou en para) pour lesquelles $\varphi_2 = 33^{\text{Cal}}$. Le total auquel on arrive ainsi, 2131^{Cal}, surpasse de $27^{\text{Cal}},8$ la valeur expérimentale trouvée et, par suite, on est amené à conclure que la présence de l'atome d'oxygène a ici occasionné une perte de $27^{\text{Cal}},8$, c'est-à-dire sensiblement égale à celle qu'elle a provoquée dans le cas précédent $27^{\text{Cal}},1$. On est donc assuré de trouver des résultats théoriques voisins des résultats expérimentaux en considérant cet atome d'oxygène comme enlevant 28^{Cal}, ce que nous traduirons en ajoutant au Tableau des valeurs de φ, la nouvelle convention

$$\varphi_{\text{azoxy.}} = 28^{\text{Cal}}.$$

les valeurs théoriques pour l'azoxybenzol et les azoxyphénétols sont alors

$$1541^{\text{Cal}}, \qquad 2103^{\text{Cal}},$$

qui s'accordent, avec une approximation supérieure à $\frac{1}{200}$, avec les nombres trouvés :

$$1541^{\text{Cal}},7, \qquad 2097^{\text{Cal}},8 \text{ et } 2108^{\text{Cal}},7, \qquad \text{Moy. : } 2103^{\text{Cal}},2.$$

Afin de vérifier une fois encore le bien fondé de la nouvelle convention adoptée j'ai étudié, dans la même série, une azoxy-amine.

m. Azoxytoluidine :

$$\begin{array}{c} \quad\quad\quad\quad\quad O \\ \quad\quad\quad\quad\quad / \backslash \\ AzH^2C^6H^3 - Az - Az\,C^6H^3 - AzH^2, \quad P_m = 256. \\ \mid \quad\quad\quad\quad\quad \mid \\ CH^3 \quad\quad\quad\quad CH^3 \end{array}$$

La chaleur de combustion théorique de ce composé, calculé en totalisant les appoints de tous les atomes et liaisons présentes s'élève à

$$14.102 + 8.55 + 4.16,5 - 4.10 + 37 - 28, \quad \text{soit} \quad 1903^{Cal}.$$

en tenant compte naturellement des quatre atomes d'hydrogène fixés à l'azote (-4.10), de la liaison entre les deux atomes d'azote ($+37$) et de la présence de l'oxygène-azoxy.

Cette diamine, importante par ses applications industrielles, est fonrnie à peu près pure et on la purifie par des cristallisations dans l'alcool; l'échantillon employé fondait à 167° (indiqué : 168°) et contenait 22,02 pour 100 d'azote; théorie 21,87.

La combustion calorimétrique se fait sans aucune difficulté et a donné les résultats suivants :

$$\text{Subst.} \left\{ \begin{array}{l} 0^g,7198\ldots \\ 0,7111\ldots \end{array} \right. \begin{array}{l} 5364^{cal},62 \\ 5320,60 \end{array} \left. \begin{array}{c} \text{Soit} \\ \text{pour } 1^g \end{array} \right\} \begin{array}{l} 7452^{cal},93 \\ 7482,19 \end{array} \Big\} \text{ Moy. : } 7467^{cal},56$$

d'où on déduit, pour la molécule

$$Q_{vc} = 1911^{Cal},7, \qquad Q_{pc} = 1912^{Cal},5 \quad (^1).$$

et pour la formation

$$C^{14} + H^{16} + Az^4 + O$$
$$= C^{14}H^{16}Az^4O \text{ (azoxytoluidine)sol} \ldots\ldots \quad +40^{Cal},3 \quad (^1).$$

(1) Les valeurs $1911^{Cal},2$ et $+41^{Cal},0$ données aux *Comptes rendus*, t. CXLIII, novembre 1906, p. 772, doivent être remplacées par celles qui figurent ici; j'avais pris en effet pour Q_{pc} la valeur correspondant à la chaleur de combustion à volume constant, sans faire la correction : $+0^{Cal},84$.

On voit donc que la valeur trouvée s'accorde très bien avec la valeur théorique, 1903^{cal}, puisque l'écart n'atteint que $9^{Cal},5$ et encore cet écart n'a-t-il rien de bien inattendu, vu le caractère de diamine primaire du composé envisagé qui doit lui valoir environ 10^{Cal} de plus que ne l'indique la théorie.

En résumé, l'étude des composés azoxy donne des résultats conformes à tout ce que fait prévoir celle des autres séries : 1° la présence de l'oxygène amenant une diminution de la chaleur de combustion calculée d'après les appoints ordinaires de la matière contenue; 2° cette diminution étant constante $\varphi_{azoxy.} = 28^{Cal}$, quelles que soient la complexité et les fonctions de la molécule étudiée.

SUR L'AMORTISSEMENT DES OSCILLATIONS;

Par MM. H. BOUASSE et Z. CARRIÈRE.

Dans ce Mémoire, nous soumettons à une critique expérimentale détaillée la méthode étudiée par l'un de nous, en 1904, dans ces mêmes *Annales;* nous l'utilisons ensuite à établir cette proposition générale que *les déformations permanentes produisent toujours un accroissement subpermanent du frottement intérieur, la variation permanente qu'elles amènent, pouvant être un accroissement ou une diminution.* A chaque instant, les phénomènes résultent de la superposition de ces deux modifications, l'une instable, l'autre relativement stable. Nous employons l'expression *frottement intérieur* sans préjuger la cause des phénomènes; en particulier, nous n'admettons pas la théorie de Stockes reprise par L. Kelvin.

1. *Méthode des oscillations.* — On sait que les très etits parcours de torsion sont sensiblement rectilignes. l est quasiment impossible d'obtenir sur eux des renseinements en utilisant la méthode directe qui consiste à lesurer, au moyen d'un dynamomètre, les couples en fonc-on des azimuts. La différence entre la droite et le parours réel est si petite que les résultats sont illusoires.)n est donc forcé de recourir à la méthode des oscilla-ons et de mesurer les amortissements ou quelqu'autre uantité analogue; on totalise ainsi les différences entre a droite et la courbe réelle.

Il s'agit d'abord de savoir à quelles conditions les réultats de cette méthode sont faciles à interpréter et quelle echnique est la meilleure.

Le fil à étudier supporte un oscillateur dont on peut éterminer les azimuts grâce à un disque en verre divisé u'on vise avec une lunette. Un mécanisme convenable ermet de maintenir l'amplitude constante par une tor-ion effectuée sur l'extrémité supérieure du fil, quand le isque s'arrête, c'est-à-dire aux bouts des oscillations.

La méthode est exposée dans un Mémoire paru dans es *Annales de Physique* pour l'année 1904. Nous rapelons l'essentiel de la discussion.

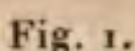
Soit $\overline{OA} = -C_0$ le couple à l'extrémité d'une oscilla-on; le disque oscillant librement, la courbe de torsion st ABCD (*fig.* 1). Si nous faisons abstraction de la réstance de l'air (ce qui ne veut pas dire qu'elle soit néligeable), le disque s'arrête quand on parvient en un oint C de la courbe, tel que l'on ait

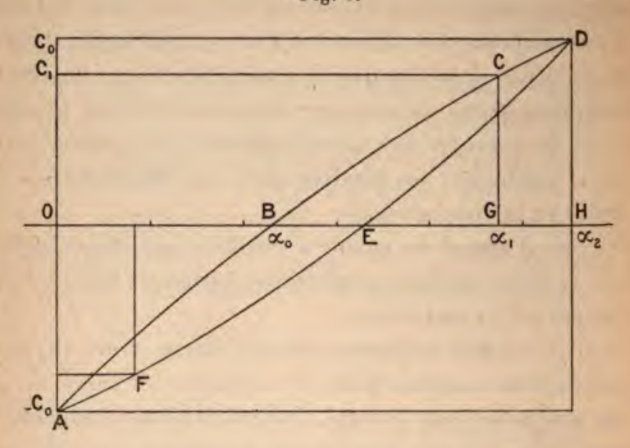
$$\text{aire } \overline{OAB} = \text{aire } \overline{BCG}.$$

Le couple est alors $\overline{CG} = C_1 < C_0$.

Première méthode. Oscillations libres. — Après un rrêt infiniment court en C, le disque repart en sens conraire; les mêmes phénomènes se reproduisent. Il s'arrête

de l'autre côté du couple nul, en un point qui correspond à un couple plus petit que C_1, et ainsi de suite : les oscillations s'amortissent.


Fig. 1.



Déterminons les *étendues* successives $A_1, A_2, \ldots, A_n$, c'est-à-dire les écarts angulaires entre les arrêts successifs du disque. Nous appellerons *pertes* les différences $A_1 - A_2$, $A_2 - A_3$, ...; nous tracerons la courbe des pertes p en fonction des étendues A correspondantes $(A_1 + A_2) : 2$, $(A_2 + A_3) : 2$, ...

On introduit souvent des *décriments* définis par l'équation $\delta = p : A$. On admet généralement que, *pour de très petites étendues,* δ est constant.

Seconde méthode. Maintien d'une étendue constante. — Pendant l'arrêt en C, on produit par en haut une torsion $\alpha_2 - \alpha_1 = \varpi$, que nous appelons le *lancement:* c'est comme si l'on amenait brusquement le disque de l'azimut G à l'azimut H. Pendant cette torsion, le couple varie suivant une courbe CD qui serait rigoureusement la *continuation* de ABC, si la vitesse n'intervenait pas sur la forme des courbes de torsion. Pour les fils étudiés et

vitesses de torsion employées, la courbe ne dépend beaucoup de la vitesse.

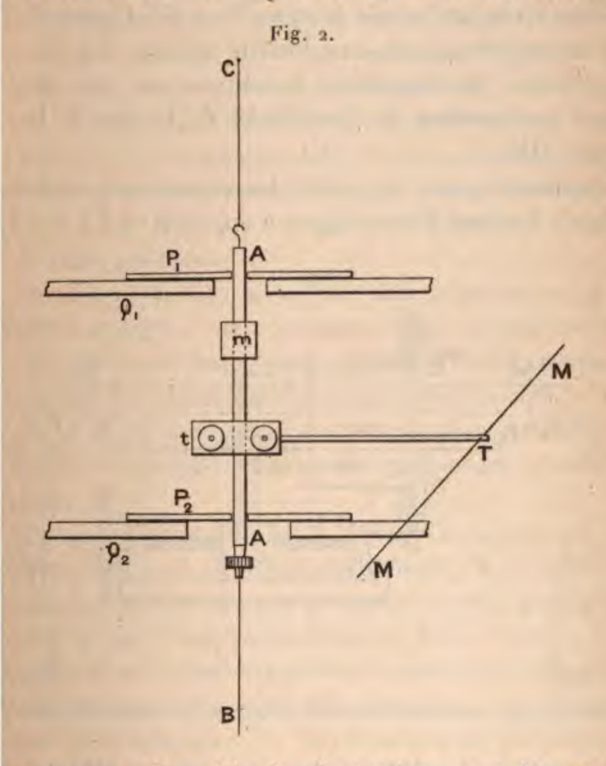
Jous revenons ainsi, pour un lancement convenable, couple C_0 : le disque repart en sens inverse et les phénènes se répètent.

Le travail W qu'il faut fournir par oscillation (aller et our) est représenté par le double de l'aire GHDC ; il approximativement

$$W = (C_0 + C_1)(\alpha_2 - \alpha_1) = (C_0 + C_1)\,\mathfrak{T}.$$

. *Réalisation des expériences.* — Nous décrirons

Fig. 2.



nmairement la méthode d'entretien pour les amplies relativement petites; on se reportera au besoin au

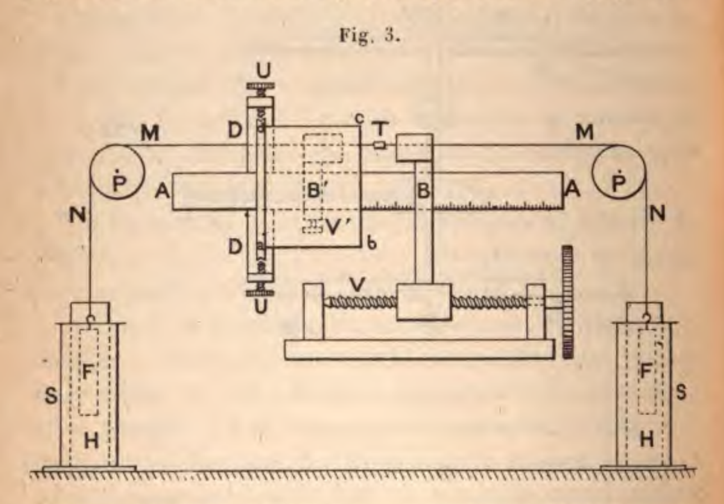
Mémoire cité, où est principalement étudié le cas des grandes amplitudes

Le fil en expérience AB (*fig.* 2) est attaché à une tige de laiton AA de 1^{cm} de diamètre. Pour éviter les frottements, cette tige est elle-même suspendue à un fil d'acier AC suffisamment long. Elle est guidée par deux plaques de laiton P_1 et P_2, vissées sur deux traverses stables Q_1 et Q_2, de manière à laisser possibles de petits mouvements latéraux nécessaires pour le réglage vertical de la tige.

Une fois la tige en place, on peut fixer dessus, par des colliers à vis, un miroir *m* et un bras *t*T. Le miroir permet de mesurer, avec une lunette sur une échelle à 1^m, la grandeur du lancement $\mathfrak{T}$, obtenu par des déplacements convenables de l'extrémité de la tige T liée au cordon MM.

L'appareil pour les petits lancements est représenté figure 3. Le bras T de la figure 2 apparaît en T (*fig.* 3) vu

Fig. 3.



de bout; le cordon MM (*fig.* 2) se projette en MM (*fig.* 3). Il passe sur des poulies légères et mobiles P et porte deux

cylindres de fer doux identiques F. Ceux-ci plongent dans l'huile H contenue dans des vases cylindriques de laiton autour desquels sont enroulés des solénoïdes S. Suivant qu'on envoie un courant dans l'un ou l'autre de ces solénoïdes, on attire l'un ou l'autre des cylindres ; on déplace vers la droite ou la gauche l'extrémité T du bras, on fait tourner la tige dans un sens ou dans le sens inverse.

Reste à limiter le parcours. Deux buttoirs B et B′ peuvent se déplacer à frottement doux sur une barre de laiton AA de section rectangulaire. L'un B′ se fixe à l'aide de la vis de pression V′; l'autre est solidaire d'un écrou qu'on déplace grâce à la vis micrométrique V ; la tête graduée de cette vis est commandée à distance.

Une sorte de volet *abcd* en laiton peut tourner autour de l'axe *ad* et des pointes UU. Il est maintenu par un ressort dans la position représentée, c'est-à-dire appuyé contre la barre AA ; mais on peut, à distance, le placer à 90° de cette position.

Pour gagner du temps ou pour tout autre raison, il est parfois avantageux de commencer par des lancements plus grands que le lancement définitif. On fait tourner le volet *abcd*. La course est maintenant limitée par les buttoirs B et B′. Quand le parcours du disque est suffisant, on revient au premier lancement en laissant le volet se rabattre.

Un commutateur disjoncteur permet d'envoyer le courant dans l'un ou l'autre des solénoïdes. L'huile que contient les tubes sur lesquels ils sont enroulés, empêche le choc de la tige T contre ses buttoirs d'être brutal.

3. *Maintien d'une amplitude constante. Calcul du lancement dans une hypothèse simple sur la forme de la courbe de torsion.* — Si l'équation de la courbe de torsion était connue, il serait possible de calculer : d'une part les pertes successives en fonction des étendues,

d'autre part le lancement nécessaire pour maintenir une étendue donnée. Elle ne l'est généralement pas; le problème est précisément d'obtenir sur elle quelques renseignements au moyen de la mesure des pertes ou du lancement. Les seuls résultats de l'expérience *pour une étendue donnée* étant la durée d'oscillation, le lancement ou la perte, il est clair que la forme de la courbe ne peut être complètement déterminée par l'expérience que si elle ne dépend que de deux paramètres.

Il semble, *a priori*, plus rationnel de maintenir l'étendue constante; occupons-nous donc d'abord de ce problème *en assimilant les courbes de torsion à la parabole*

$$C + C_0 = \alpha - B\alpha^2, \tag{1}$$

hypothèse légitime si les parcours sont petits. La durée d'oscillation dépend uniquement du coefficient de α, pourvu que le coefficient de α^2 soit petit. Pour discuter l'effet du lancement, nous prendrons égal à 1 le coefficient de α, ce qui revient à choisir convenablement l'unité de temps.

Les raisons qui permettent généralement d'assimiler la courbe de torsion à une courbe unique dont l'origine est au point où la vitesse change de sens sont exposées dans les Mémoires de l'un de nous; le lecteur s'y reportera.

Les azimuts α_0 pour lequel le couple s'annule, α_1 pour lequel le disque s'arrête, α_2 pour lequel le couple devient égal à C_0, enfin le couple C_1 qui correspond à α_1, sont reliés par les formules :

$$- C_0 + \alpha_0 - B\alpha_0^2 = 0, \tag{2}$$

$$-2C_0 + \alpha_2 - B\alpha_2^2 = 0, \tag{3}$$

$$- C_0 + \frac{\alpha_1}{2} - \frac{B\alpha_1^2}{3} = 0, \tag{4}$$

$$C_1 + C_0 = \alpha_1 - B\alpha_1^2. \tag{5}$$

Des équations (3) et (4) on tire

$$\mathfrak{T} = \alpha_2 - \alpha_1 = B\left(\alpha_2^2 - \frac{2\alpha_1^2}{3}\right).$$

La méthode n'étant admissible que si $\mathfrak{T}$ est petit et, par conséquent, α_2 peu différent de α_1, on peut écrire

$$\mathfrak{T} = B\frac{\alpha_1^2}{3}, \qquad B = \frac{3\mathfrak{T}}{\alpha_1^2};$$

$$W = (C_0 + C_1)\mathfrak{T} = \mathfrak{T}(\alpha_1 - B\alpha_1^2) = \mathfrak{T}(\alpha_1 - 3\mathfrak{T}) = \frac{B\alpha_1^3}{3}(1 - B\alpha_1).$$

L'expérience permet donc de décider quand le remplacement de la courbe de torsion par une parabole est admissible. Comme *entre certaines limites* la parabole doit rester la même quelle que soit l'amplitude α_1 ou α_2, *entre ces mêmes limites* le lancement doit être proportionnel au carré de l'amplitude, l'énergie absorbée proportionnelle au cube de l'amplitude.

4. *Discussion de la méthode quand on ne peut pas assimiler la courbe de torsion à une parabole.* — Quand on ne sait pas à quelle courbe assimiler la courbe de torsion, les résultats de l'expérience sont d'une interprétation délicate.

L'étude de quelques cas particuliers précisera la difficulté.

1° Admettons qu'il existe rigoureusement une *limite d'élasticité*. La courbe de torsion (*fig.* 4) est rectiligne jusqu'à un certain couple, et par conséquent jusqu'à une certaine torsion après laquelle un accroissement de torsion ne produit aucun accroissement de couple. Tant qu'on n'atteint pas le couple limite, le parcours étant rectiligne, l'amortissement est nul ; *le lancement est nul, quelle que soit l'amplitude.*

Supposons qu'on atteigne le couple limite.

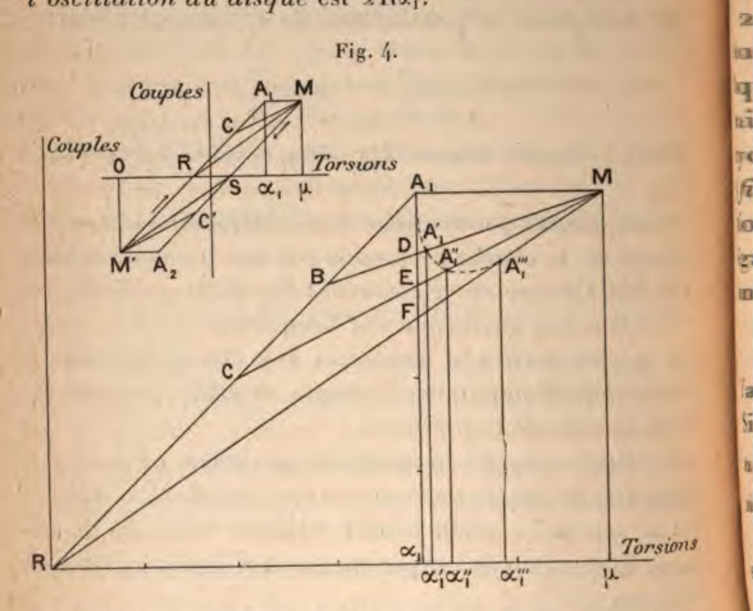
Le cycle est alors $M'RA_1MSA_2M'$. L'énergie cinétique

quand on passe au point R, est mesurée par l'aire

$$\overline{M'OR} = \overline{R\alpha_1 A_1};$$

l'oscillation s'arrêtera en ce point A_1 ; l'amplitude *de l'oscillation du disque* est $2\overline{R\alpha_1}$.

Fig. 4.



Quel que soit alors le lancement, on ne dépassera jamais cette amplitude $2\overline{R\alpha_1}$, puisque un lancement, si grand qu'il soit, ne saurait augmenter le couple et par conséquent augmenter la quantité d'énergie cinétique disponible au passage par le couple nul.

Pratiquement l'hypothèse d'une limite rigoureuse d'élasticité ne correspond à rien. Supposons donc que la courbe de torsion, sans présenter un point anguleux, ait une courbure brusque. Tant que l'amplitude est au-dessous d'une certaine valeur, le lancement est relativement faible ; pour que cette amplitude dépasse cette valeur, il faut des lancements considérables.

Mais dans ces conditions les lancements successifs produisent des déformations permanentes; le métal s'écrouit, la courbe de torsion se modifie. On retombe sur des difficultés d'interprétation d'un autre ordre dont l'exemple suivant donnera une idée.

2° Supposons que la courbe de torsion se compose toujours d'une partie rectiligne d'inclinaison invariable à laquelle fait suite une seconde partie rectiligne d'inclinaison variable avec le numéro d'ordre du parcours; le cycle est maintenu entre les points invariables M et M' (*fig.* 4). Cela ne veut pas dire que l'amplitude de l'oscillation apparente A mesurée sur le disque est constante et égale à $O\mu$; nous venons de voir par exemple que, s'il existe une limite d'élasticité, la courbe limitant le cycle est

$$M'RA_1MSA_2M',$$

l'amplitude maxima mesurée sur le disque est $\overline{O\alpha_1} = 2\overline{R\alpha_1}$. Si l'on veut que la somme de l'amplitude α_1 et du lancement ϖ soit constante et égale à $\overline{O\mu}$, il faudra un lancement $\varpi = \overline{\alpha_1\mu}$.

Supposons que pour le cycle suivant l'inclinaison de la seconde partie du cycle augmente; le cycle devient

$$M'RCMSC'M'.$$

Il y a même énergie cinétique au passage par R. Le disque s'arrêtera en A''_1 pour un azimut α''_1 tel que

$$\text{aire } RCA''_1\alpha''_1 = \text{aire } RA_1\alpha_1, \qquad \text{aire } CA_1E = \text{aire } EA''_1\alpha''_1\alpha_1.$$

L'amplitude est $\overline{R\alpha_1} + \overline{R\alpha''_1}$; le lancement est $\varpi'' = \overline{\alpha''_1\mu}$.

Enfin si l'inclinaison de la seconde partie de la courbe augmente encore suivant RM, le disque s'arrête en A'''_1 pour un azimut tel que

$$\text{aire } RA'''_1\alpha'''_1 = \text{aire } RA_1\alpha_1, \qquad \text{aire } RA_1F = \text{aire } FA'''_1\alpha'''_1\alpha_1.$$

L'amplitude est $\overline{R\alpha_1} + \overline{R\alpha'''_1}$; le lancement est $\varpi''' = \overline{\alpha'''_1\mu}$.

Ainsi, *à mesure que la courbe qui limite le cycle s'infléchit plus tôt, on obtient de plus grandes amplitudes apparentes α_1 avec de moindres lancements $\mathfrak{C}$ et moins d'énergie fournie.*

On voit quelle erreur grossière on commettrait en prenant toujours la quantité $\mathfrak{C} : \alpha_1^2$ comme mesure de l'écart entre la courbe réelle de torsion et la droite tangente à son origine.

5. *Le lancement pour une étendue donnée dépend des parcours antérieurs. Il en est de même de la courbe des pertes en fonction des étendues.* — On rencontre dans l'interprétation des résultats des difficultés d'une autre espèce,

Tout d'abord l'un de nous a montré (*loc. cit.*, § 19) que, si le lancement régulièrement entretenu est petit, l'étendue croît vers une limite sans passer par un maximum; si le lancement est grand, l'étendue passe au contraire par un maximum et tend en décroissant vers une limite.

Ce dernier phénomène prouve évidemment une modification notable due aux déformations permanentes imposées au fil. A mesure que le nombre des parcours croît, le frottement intérieur augmente. Corrélativement si l'on étudie la courbe des pertes $p = f(\mathrm{A})$, en partant d'une grande étendue et en répétant plusieurs fois l'expérience, on obtient des courbes successives placées les unes au-dessus des autres. D'une expérience à la suivante, la perte croît pour une même étendue.

Revenons aux petits lancements; l'interprétation est moins évidente.

La manière extrêmement lente suivant laquelle on atteint la limite *par étendues croissantes,* sous l'influence d'un lancement constant régulièrement entretenu, donne à penser qu'il se produit peu à peu *une diminution du frottement intérieur*. En définitive on tend vers une limite qui augmente à chaque instant.

Effectivement, à un fil n'ayant pas servi, imposons un nombre n de lancements $\mathfrak{T}$ suffisamment petits. Nous sommes près d'atteindre une limite A_1. Laissons le disque revenir au repos; attendons un certain temps; puis de nouveau imposons le même nombre n de lancements : *nous obtenons une limite* A_2 *supérieure à* A_1. Nous pouvons recommencer un certain nombre de fois l'expérience et obtenir successivement des limites croissantes : A_1, A_2, A_3, ...

Si les opérations sont régulièrement distribuées dans le temps, les différences : $A_2 - A_1$, $A_3 - A_2$, ..., décroissent régulièrement et assez vite.

Corrélativement étudions la courbe $p = f(A)$ *en partant d'une étendue assez petite* et répétons plusieurs fois l'expérience : nous obtenons des courbes placées les unes *au-dessous* des autres. D'une expérience à la suivante la perte décroît pour une même étendue.

Nous constatons ainsi par les deux méthodes, suivant la grandeur des lancements ou des étendues initiales, tantôt un accroissement de l'aire embrassée par les courbes de torsion d'aller et de retour, tantôt une diminution.

Ces résultats sont intéressants en eux-mêmes; mais s'il s'agit de trouver l'effet d'une variable supplémentaire (température, champ magnétique, etc.), l'interprétation devient difficile. Tout d'abord il faut éliminer les trop grands parcours; la modification de la matière est trop rapide et les comparaisons sont impossibles.

Il faut se limiter aux lancements tels que l'étendue croisse vers une limite. Même dans ce cas la matière se transforme, mais les modifications, subpermanentes en général, sont plus lentes et moins gênantes.

On retrouve des résultats analogues en opérant autrement.

Employons le fil de fer qui nous servira dans tout ce travail.

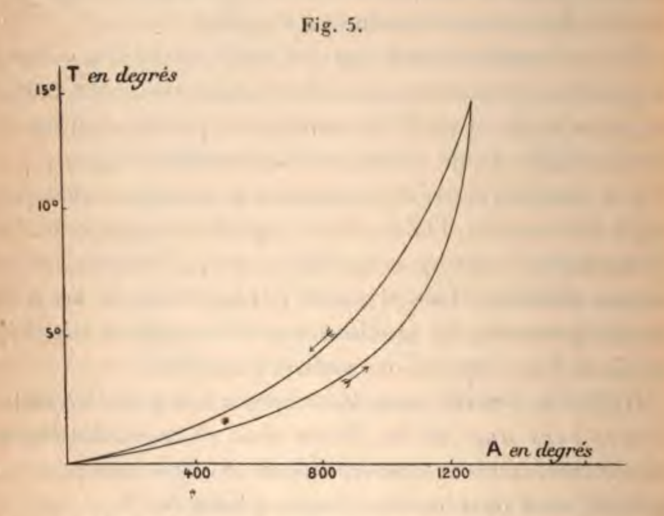
Le poids du mètre est $2^g,801$; en admettant la densité 7,8 on trouve pour le diamètre $0^{mm},676$. La mesure directe au compas d'épaisseur de précision fournit un nombre voisin.

Une torsion d'un tour-mètre donne un déplacement linéaire de $2^{mm},123$ à la surface d'une des extrémités d'un fil de 1^m de longueur, dont l'autre extrémité est immobile, soit une torsion de 2,123 millièmes. Une torsion d'un degré vaut une torsion de 5,9 millionièmes pour le fil de 1^m de long.

Le fil en expérience a toujours très sensiblement cette longueur.

Revenons au phénomène qui nous occupe. On impose à un fil *non recuit* des lancements croissants puis décroissants; on détermine les étendues correspondantes. Les

Fig. 5.



courbes d'aller et de retour (*fig.* 5) sont loin de se superposer. Pour la même étendue, le lancement est plus grand après les grands parcours qu'avant. L'expérience a duré $3^h\,30^m$; voici quelques nombres pour fixer les idées.

ϖ.	A.	A².	ϖ.	A.	A².
20	113	13	1217	1220	1488
57	251	63	888	1083	1173
153	507	257	634	956	914
260	734	539	412	773	596
399	926	857	276	628	394
626	1117	1248	151	438	192
888	1200	1440	80	275	76
1208	1263	1595	31	151	23
1416	1298	1685			

Les lancements sont en centièmes de degré, les étendues A en degrés. Ainsi, pour le lancement $8^{\circ},88$, l'étendue est 1200° sur la courbe d'aller; elle est seulement 1083° sur la courbe de retour. Le rapport $\varpi : A$ est toujours petit; il est égal seulement à 0,011 pour la plus grande étendue. Les durées d'oscillation augmentent à mesure que le parcours croît. Au début la période est $19^{s},8$; pour le plus grand parcours elle devient $19^{s},64$. C'est comme si le module moyen avait diminué de 1000 à 974.

La détermination de l'étendue correspondant à un lancement donné impliquant un nombre relativement grand (20 ou 30 au moins) de parcours, on est amené à se demander si, malgré toute son imperfection théorique, la méthode de détermination des pertes n'est pas apte à rendre plus de services; étant beaucoup plus rapide et n'impliquant qu'un nombre restreint de parcours, elle modifie moins l'état du fil pendant l'expérience elle-même.

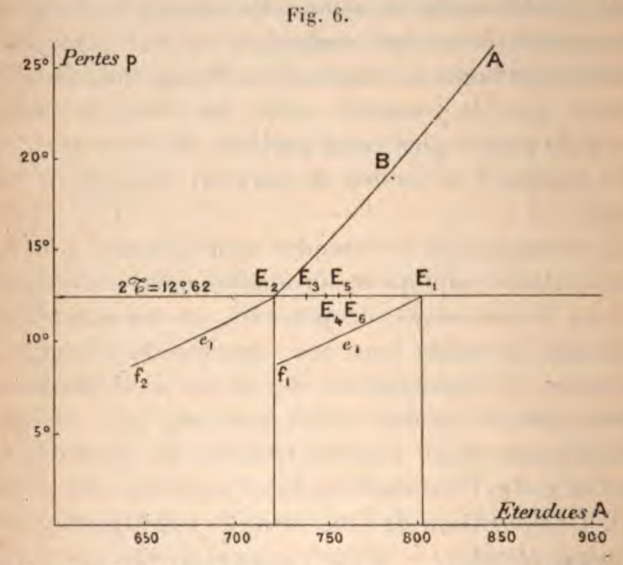
6. *Comparaison du lancement ϖ et de la perte p pour le même étendue.* — Si après avoir entretenu une oscillation d'étendue A avec un lancement ϖ *qui ne soit pas trop grand*, on abandonne le disque à lui-même, la perte p, dans l'oscillation qui suit la cessation du lancement, est sensiblement égale à deux fois le lancement, $p = 2\varpi$, indépendamment de toute hypothèse sur la forme des courbes de torsion.

Plus exactement, si l'on construit la courbe : $p = f(A)$, et si on l'extrapole jusqu'à l'étendue A qui était maintenue constante par le lancement $\mathfrak{T}$, on trouve pour cette étendue : $p = 2\mathfrak{T}$.

Voici un problème plus général dont la solution est moins évidente.

Laissons le disque osciller librement à partir d'une très grande étendue et déterminons les pertes successives. Quand la perte p a la valeur $2\mathfrak{T}$, passons de l'une des techniques à l'autre en imposant le lancement $\mathfrak{T}$; *l'étendue reste-t-elle alors invariable?* C'est ce que l'expérience suivante nous montrera (*fig.* 6).

Fig. 6.



($3^h 35^m$). Un fil neuf recuit est *maintenu* en oscillation avec un lancement $\mathfrak{T} = 6°,31$. On obtient une étendue de $804°,5$ (point E_1). On laisse le disque osciller librement, on détermine ainsi la courbe $p = f(A)$ tracée en $E_1 e_1 f_1$.

A $3^h 57^m$, on lance deux fois avec un lancement de 360°;

on obtient ainsi une étendue de 1200° environ. On laisse l'amortissement se produire librement; on détermine la courbe $p=f(A)$, représentée par ABE_2. Quand la perte est voisine de $2\varpi=12^\circ,62$, on maintient l'oscillation au moyen du lancement ϖ régulièrement entretenu. C'est ainsi qu'est déterminé le point E_2 correspondant à une étendue de 719°,7.

Ainsi le fait d'avoir porté l'oscillation à 1200° *environ, par deux lancements de* 360°, *diminue l'étendue qui correspond au lancement* $\varpi=6^\circ,31$, de 804°,5 à 729°,7; soit une diminution de 84°,8; plus du dixième de l'étendue primitive.

(4^h4^m). On laisse le disque osciller librement, on obtient la courbe $E_2e_2f_2$: on constate au point E_2 un point anguleux; la courbe $E_2e_2f_2$ ne prolonge pas la courbe ABE_2. *Cela montre l'influence des parties de la courbe* $p=f(A)$ *les unes sur les autres.*

On laisse osciller librement jusqu'à 4^h9^m. On relance de manière à retrouver l'étendue permanente qui correspond à $\varpi=6^\circ,31$. On revient en E_3 (736°,2). A 4^h20^m on laisse le disque osciller librement.

On recommence à 4^h30^m. On trouve le point E_4 (746°,3).

Opérant toujours de même, c'est-à-dire laissant l'oscillation s'amortir, puis relançant de manière à arriver à l'étendue *permanente* qui correspond au lancement ϖ, on trouve : à 5^h20^m, E_5 (753°,1); à 6^h30^m, E_6 (759°,9).

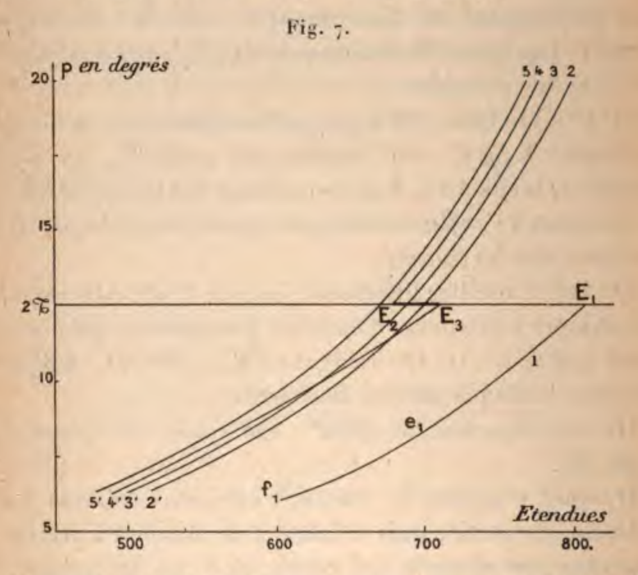
Peu à peu disparaît l'effet du grand parcours; on se rapproche du point E_1 obtenu tout à fait au début.

Pour ramener l'étendue à l'une des valeurs E_3, E_4,..., on emploie d'abord un lancement ϖ' un peu plus grand que ϖ, ce qui est possible grâce au volet *abcd* de la figure 3; quand l'étendue est voisine de sa limite, on rabat le volet et l'on vérifie si l'étendue est trop grande ou trop petite. Il suffit de vérifier si elle augmente ou si elle dimi-

nue. Il peut être commode de laisser une oscillation sans entretien et de voir si la perte est supérieure ou inférieure à 2ϖ; dans le premier cas l'étendue était supérieure à l'étendue limite qui correspond à ϖ; c'est le contraire dans le second cas.

Dans l'expérience précédente le point anguleux E_2 est très peu marqué; on ne s'explique guère comment se fait le raccordement des courbes. Voici une expérience qui éclaircit singulièrement la question (*fig.* 7).

Fig. 7.



On emploie du fil de fer recuit et un lancement $\varpi = 6°,31$.

Avec le fil neuf on obtient avec ce lancement un parcours permanent de 810°. Laissant l'oscillation s'amortir librement, on décrit la courbe $E_1 e_1 f_1$ (courbe 1).

Parvenu à une étendue voisine de 500°, on produit alors deux lancements de 360° qui donnent une étendue voisine de 1300°. On laisse amortir librement, on décrit la courbe 22'. Naturellement l'amortissement a beaucoup augmenté du fait du grand parcours.

On relance deux fois de 360° quand l'étendue est revenue vers 480°; l'étendue croît jusqu'à 1300 environ. On décrit la courbe 33'.

On relance alors deux fois de 360°. On décrit la courbe 4. Mais parvenu à la perte voisine de $2\varpi = 12°,62$, on entretient l'oscillation (point E_2). On maintient le lancement pendant 50 oscillations; l'étendue croît peu à peu de E_2 en E_3; elle remonte de 674° à 720°. On abandonne le disque à lui-même; on décrit la courbe $E_3 4'$. On relance une quatrième fois de deux fois 360°; on obtient la courbe 55'. Les courbes 22', 33', 55' sont très sensiblement parallèles. Quand à la courbe 44', elle est naturellement parallèle aux deux autres dans la partie $4 E_2$; puis, après s'être considérablement séparée du fait de l'entretien (suivant $E_2 E_3$), elle revient occuper sa place entre les autres après un parcours libre suffisant.

Cette expérience montre comment *une opération en un point d'une courbe modifie les parties ultérieures de cette courbe*. Mais, suivant une loi absolument générale, maintes fois rencontrée au cours de nos recherches sur les déformations, cette modification ne s'étend pas également sur toute la courbe; après une partie déformée, la courbe revient se raccorder à ce qu'elle aurait été, si la modification n'était pas intervenue.

La droite $E_2 E_3 \ldots$, qui représente les étendues limites pour le même lancement 6°,31 dans des opérations successives, n'est pas décrite avec une vitesse uniforme. La vitesse, énorme au voisinage de E_2, diminue rapidement à mesure qu'on s'éloigne de ce point.

7. *Conséquences de l'expérience précédente. Conclusions.* — Cette expérience prouve le caractère *non fixé* des parcours dans le plan couple torsion, quand *à partir d'une étendue considérable* on laisse le disque s'amortir librement. Quand la perte prend la valeur $p = 2\varpi$, si l'on passe à l'autre technique et si l'on impose le lancement ϖ,

l'étendue *part de sa valeur actuelle,* mais ne s'y maintient pas. Elle croît généralement au commencement de l'opération; elle peut décroître ensuite.

Mais pour obtenir des résultats nets, nous avons exagéré dans l'expérience précédente les défauts de la méthode des oscillations libres. L'étendue initiale était considérable; aussi les courbes successives 2, 3, 4, 5 indiquent-elles des pertes croissantes pour la même étendue.

Au contraire si nous limitons convenablement les étendues initiales, si nous les obtenons par des lancements pas trop petits, de manière à ne pas multiplier le nombre des parcours nécessaires; pas trop grands, de manière à ne pas trop nous rapprocher d'un côté des déformations permanentes, le caractère *non fixé* des oscillations amorties s'atténue. Si alors on remplace brusquement une technique par l'autre, si au moment où la perte est p, on impose le lancement $\mathfrak{E} = p : 2$, on atteint immédiatement l'étendue limite qui correspond à $\mathfrak{E}$.

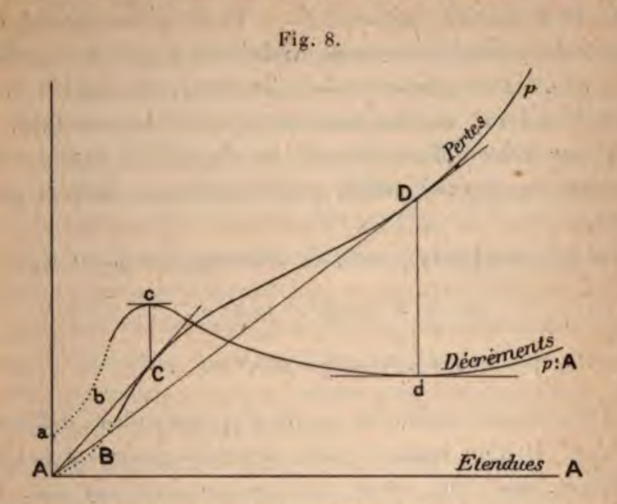
En définitive, ces méthodes n'ont de sens, *pour la comparaison des agents sur l'état du fil,* que lorsqu'on peut les substituer l'une à l'autre comme il vient d'être dit. Dans ces conditions la méthode des oscillations libres l'emporte comme plus simple, comme plus rapide, cette rapidité évitant de modifier l'état de la matière du fil par de nombreux parcours.

8. *Forme de la couche des décréments pour le fer.* (*fig.* 8). — Le décrément, quotient de la perte d'étendue par l'étendue moyenne, est une notion très artificielle dont l'origine est une théorie erronée (proposée par Coulomb et reprise par Lord Kelvin) des causes de l'absorption d'énergie.

L'un de nous a trouvé que, *pour le cuivre,* le décrément δ est en fonction de l'étendue A sensiblement représenté par une droite passant par l'origine, pourvu que les étendues ne soient pas trop grandes. On a donc

$p : A = kA$, où A est une constante ; d'où $p = kA^2$. Par conséquent la courbe figurant p en fonction de $a = A^2$ est aussi une droite : *la courbe de torsion est assimi-*

Fig. 8.



lable à une parabole unique ; le paramètre B *est indépendant de l'amplitude.*

Pour le fer recuit la courbe $\delta = f(A)$ a des formes compliquées ; à partir d'une grande étendue et pour des étendues décroissantes, δ commence par décroître, *peut présenter un minimum et croître ensuite jusqu'à un maximum ;* il tend enfin pour de petites étendues vers une valeur non nulle. Si même le lancement est petit, le décrément en fonction de l'étendue croît dès les premières oscillations, à mesure que l'étendue diminue. Enfin il peut arriver que la courbe ne présente ni minimum, ni maximum consécutif par conséquent ; il y a seulement une inflexion.

Il est parfaitement inutile de calculer les décréments ; suivant les cas nous représenterons les pertes en fonction de l'étendue ou du carré de l'étendue. Il importe d'ailleurs assez peu, puisque la méthode ne peut guère servir qu'à

la comparaison des pertes p ou des entretiens $\mathfrak{C}$ qui correspondent à une étendue donnée, quand on modifie l'état du fil.

9. *Très petits parcours.* — Tout le monde depuis Coulomb admet la constance du décrément pour de petites étendues. La courbe *cba* aboutirait normalement à l'axe des ordonnées, sa tangente en a serait horizontale. *A supposer cette loi vraie,* elle ne s'applique à coup sûr qu'à des étendues si petites qu'elle perd tout intérêt pratique.

On peut toujours poser, au voisinage du point A,

$$p = p_1 A + p_2 A^2 + p_3 A^3 + \ldots;$$

d'où

$$\delta = p_1 + p_2 A + p_3 A^2 + \ldots.$$

La question est donc de savoir si p_2 est nul ou différent de zéro. Il n'en sera ni plus ni moins pour les petites étendues, car nul doute que p_1 ne soit pas nul. La courbe AB aboutira donc certainement au point A suivant une tangente inclinée.

Si, pour une notable partie de sa longueur, la courbe des δ était horizontale, il serait facile de déterminer la position du point a qui serait une donnée essentielle de la question. Si au contraire la tangente seule en a est horizontale, le point a se trouve fort mal déterminé. C'est ce qui a lieu ; il est d'ailleurs extrêmement difficile de tenir compte de l'effet de l'air.

RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES.

10. *Remarquable instabilité de l'état de la matière.* — Le résultat le plus remarquable de cette étude est l'extraordinaire instabilité des états qu'on obtient, en agissant sur la matière du fil, soit par déformation, soit par recuit. Le frottement intérieur mesuré par l'amor-

tissement varie considérablement pour des causes auxquelles on serait tenté d'attribuer une influence négligeable.

Opérons d'abord sur du fil recuit et allongeons-le sans filière de n pour 100, la température restant à peu près invariable. Étudions ensuite la courbe des pertes $p = f(A)$, en recommençant l'expérience un certain nombre de fois, à des temps T_1, T_2, T_3, ..., après la déformation.

L'expérience prouve que l'allongement *permanent* accroît beaucoup l'amortissement. Mais si, le fil une fois allongé, on compare entre elles les pertes pour des temps variables après la déformation, on trouve un faisceau dont les courbes successives $p = f(A)$, correspondant à des temps croissants, sont les unes au-dessous des autres : *l'amortissement pour une même amplitude décroît considérablement avec le temps.*

La déformation *permanente* produit donc un état instable de la matière correspondant, pour des déformations petites ultérieures, à une énorme absorption d'énergie. Cet état tend spontanément et lentement vers un état stable, qui correspond à des amortissements beaucoup moindres que ceux observés immédiatement après la déformation. Naturellement le retour vers l'état stable est d'abord rapide, puis de plus en plus lent, comme il arrive pour tous les phénomènes analogues.

On peut objecter que, pour des étendues relativement faibles (de l'ordre de 600 à 700°), les courbes successives d'amortissement, $p = f(A)$, sont toujours les unes au-dessous des autres. *La répétition diminue l'amortissement.* Mais les phénomènes sont d'un autre ordre de grandeur après une déformation permanente.

Par exemple, allongeons un fil de 6 pour 100. Décrivons la courbe des pertes, en commençant l'expérience 7 minutes après la déformation. Nous obtenons une certaine courbe parabolique presque rectiligne. Recommen-

çons sur le même fil après 40 minutes; la seconde courbe indique pour une amplitude de 540° une perte plus petite dans le rapport de 167 à 149. Recommençons encore : pour cette même amplitude $A = 540°$ et pour des temps T après la déformation, les pertes p (en unités arbitraires) sont données par le Tableau suivant :

T.......	7^m	40^m	71^m	207^m	1408^m
p.......	167	149	140	125	100

En moins d'un jour l'amortissement a passé de 167 à 100.

La diminution relative diminue quand l'amplitude diminue; ainsi pour $A = 340°$ et les mêmes temps T, les pertes (en unités arbitraires), rapportées à la courbe $T = 1408^m$, sont comme les nombres 141, 129, 125, 116, 100. Pour de très petites amplitudes l'effet du temps T serait négligeable. Cependant il ne faut pas oublier que nous ne corrigeons pas les pertes expérimentales de l'amortissement par l'air, qui évidemment est indépendant de T et qui intervient de plus en plus à mesure que A diminue.

11. *Comparaison des amortissements pour des fils allongés de n pour* 100 ; *n est variable d'un fil à l'autre ou d'une expérience à la suivante sur le même fil. Interprétation des expériences.* — Déterminons la courbe d'amortissement d'un fil recuit de longueur L. Allongeons-le de n pour 100 sans filière; laissons-le reposer un certain temps; recommençons l'expérience d'amortissement, après l'avoir ramené à la longueur L en en coupant un morceau. Allongeons de nouveau ... et ainsi de suite. Comparons les courbes : $p = f(A)$, successivement obtenues.

Admettons d'abord que l'air n'ait pas d'influence sur l'amortissement et que le frottement intérieur dans le fil ne dépende pas de la vitesse.

L'un de nous a montré (*Journ. de Phys.*, 1899) qu'on a

généralement entre le couple C, la torsion α et le rayon R, la relation $C = R^3 \varphi(\alpha R)$; les courbes de torsion sont les mêmes pour la même matière, si l'on prend comme abscisses les produits αR et comme ordonnées les quotients $C : R^3$. Il résulte de là (*Journ. de Phys.*, 1902, p. 28) qu'en opérant sur différents fils *de même matière*, on doit trouver des produits pR (pertes $\times$ rayon) identiques pour des produits AR (étendues $\times$ rayon) identiques.

Démontrons cette proposition.

L'aire comprise dans un parcours (c'est-à-dire l'énergie absorbée) est

$$\int c\, d\alpha = R^2 \int \varphi(\alpha R)\, d(\alpha R).$$

Si les cycles sont à peu près rectilignes et si l'on emprunte l'énergie au fil lui-même, la variation d'énergie est $\gamma R^4 A \Delta A$, où γ ne dépend que de la matière du fil.

D'où

$$\gamma R^4 A \Delta A = R^2 \int \varphi(\alpha R)\, d(\alpha R),$$

l'intégrale étant étendue a un seul parcours.

$$R \Delta A = pR = \frac{1}{\gamma AR} \int^{AR} \varphi(\alpha R)\, d(\alpha R).$$

Pourvu que les comparaisons se fassent sur des étendues telles que AR soit constant, l'intégrale a une valeur qui dépend non du rayon, mais seulement de la nature du parcours considéré : pR est donc indépendant du rayon.

Si la courbe des pertes $p = f(A)$ est une droite passant par l'origine des coordonnées, la courbe $pR = f(AR)$ est identiquement la même droite. Comme la courbe expérimentale ne diffère pas beaucoup d'être une telle droite, on doit trouver sensiblement les mêmes courbes $p = f(A)$, pour des fils de même matière et de rayons différents. En tous cas la comparaison des matières ou, ce qui revient au

même, la réduction au même diamètre, ne présentera aucune difficulté.

Nous supposons dans ce qui précède que l'air n'intervient pas; il serait plus exact d'admettre qu'il intervient à peu près indépendamment du rayon.

Calculons en effet la période quand le fil est allongé de n pour 100. La déformation permanente modifiant à peine la densité, les rayons successifs R du fil en expérience satisfont à la relation : $R^2(1 + 0,01\,n) = \text{const.}$ Le couple auquel correspond une torsion donnée est proportionnel à la quatrième puissance du diamètre, puisque la longueur du fil est invariable et que le module de rigidité varie peu avec la déformation. La durée d'oscillation est en raison inverse de la racine carrée du couple, c'est-à-dire du carré du diamètre; elle est donc proportionnelle à $1 + 0,01\,n$. Comme n est toujours inférieur à 10, la durée d'oscillation varie donc au maximum de 10 pour 100 de sa valeur pour le fil non étiré. Or la perte p pour une étendue donnée A et pour un oscillateur donné, entraîné par un couple proportionnel à l'écart, est (*Cours de Physique de Bouasse*, T. I, § 60), toutes choses égales d'ailleurs, proportionnelle à la racine carrée de la période. De ce chef la perte varie donc de moins de $\frac{n}{2}$ pour 100, et comme l'effet de l'air est secondaire pour les amplitudes considérées, on peut n'en pas tenir compte dans les comparaisons, au moins comme première approximation.

12. *Comparaison des amortissements pour des fils allongés de n pour* 100. *Résultats.* — Les phénomènes signalés au paragraphe 10 interviennent d'une manière curieuse.

Quand on fait les expériences immédiatement après les allongements, on trouve que, *pour des étendues assez grandes*, les pertes croissent, pour une même étendue, à mesure que le fil est plus allongé. Pour 600°, par

exemple, la perte est pour le fil étiré de 8 pour 100, environ double de la perte pour le fil non étiré.

Pour des étendues notablement plus petites, de l'ordre de 100° avec les fils employés, les courbes $p=f(A)$ se présentent dans l'ordre inverse. Elles se sont donc coupées dans l'intervalle, de manière que la plus haute pour les grandes étendues soit la plus basse pour les petites.

L'explication de ce résultat résulte de l'expérience suivante :

Préparons une série de fils allongés de n pour 100 différents, et laissons-les reposer 24 heures, de manière que l'état stable limite soit atteint au moins approximativement. *Les courbes* $p=f(A)$ *indiquent, pour une même étendue, un amortissement plus petit à mesure que* n *est plus grand.*

Les grandes déformations produisent donc un état pour lequel le frottement intérieur est d'abord considérable, mais cet état est très instable. Par suite, le frottement intérieur diminue rapidement et devient, en définitive, moindre que pour le fil peu déformé qui présente, immédiatement après la déformation, un frottement intérieur relativement faible mais beaucoup plus stable.

Pour les petites amplitudes l'état stable est atteint plus vite ; *dès après la déformation,* on peut donc constater une diminution de l'amortissement, pourvu qu'on s'adresse à des amplitudes assez petites : ce qui est conforme au résultat indiqué à la fin du paragraphe 10.

On ne peut dès lors se faire illusion sur la possibilité de trouver des nombres, but ordinaire des physiciens. La courbe des pertes est un réactif très sensible d'une modification intérieure ; il ne faut pas lui demander autre chose.

13. *Fils non recuits allongés d'une manière permanente par enroulement et déroulement.* — Les phé-

nomènes précédents sont généraux : *on obtient un accroissement subpermanent du frottement intérieur* (c'est-à-dire, indépendamment de toute théorie, un accroissement de l'absorption de l'énergie correspondant à un parcours de définition donnée), *chaque fois que l'on impose une déformation permanente.* Si la déformation n'est pas permanente, les variations du frottement intérieur, ou sont nulles, ou tout au moins sont d'un autre ordre de grandeur.

Le fil de fer dont nous nous sommes servis supporte, *recuit,* un allongement permanent de 10 pour 100 ; *non recuit,* il casse pour un allongement permanent inférieur au millième. Mais le fil *non recuit* peut être allongé sans filière, de 10 et même de 20 pour 100, par des enroulements et désenroulements successifs sur un cylindre de diamètre convenable, pendant qu'il est soumis à une traction (*J. de Physique,* t. IV, 1905).

Suivant cette technique, on allonge un fil de 5,5 pour 100 par 7 enroulements et déroulements sur un cylindre de 8^{mm} de diamètre ; le fil est tendu pendant l'opération à raison de 14^{kg} par millimètre carré. Pour une étendue de 500°, la perte immédiatement après l'allongement est de 239 unités arbitraires ; elle n'est plus que de 145 unités après un repos de 24 heures. Elle était de 100 unités pour le même fil avant tout allongement.

Faisons subir à plusieurs fils des allongements différents sous la même tension, en variant par conséquent le nombre des enroulements et des déroulements. Traçons les courbes des pertes immédiatement après l'allongement. Elles se placent régulièrement les unes au-dessus des autres, celle qui est au-dessus d'une autre correspondant à un allongement plus grand. A mesure que les essais sont faits plus longtemps après l'allongement, elles se rapprochent les unes des autres.

Deux fils peuvent être allongés du même tant pour 100,

en procédant sous des tensions différentes (14^{kg} et 28^{kg} par millimètre carré par exemple), le nombre des enroulements et déroulements étant choisi en conséquence (12 et 3 pour les tensions précédentes). Les pertes pour une étendue de 500° étaient, aussitôt après l'allongement, 128 et 100 unités pour les deux fils. Pour un même allongement, l'accroissement de frottement est plus considérable quand la charge est plus faible et, par conséquent, le nombre des enroulements et des déroulements plus grand.

14. *Action du laminage.* — Par laminage il est difficile en une opération d'obtenir des allongements supérieurs à 5 pour 100; on les mesure en pesant 1^m de fil avant et après l'opération, et en admettant, ce qui est légitime, que le poids spécifique n'a pas changé. La section droite, après le laminage, peut être assimilée à une ellipse; on en mesure les axes a et b au moyen d'un compas d'épaisseur de précision.

La détermination de la courbe des pertes est effectuée aussitôt que possible après le laminage. Voici les pertes pour une étendue de 500° :

Allongements en centièmes..	0	2,2	2,8	4,9
$a:b$	1,00	1,04	1,14	1,76
P	100	165	171	246

L'état est instable; on revient lentement à un état stable.

15. *Action des torsions permanentes.* — L'un de nous a étudié longuement le phénomène. Il a montré (§ 37 du Mémoire cité) que les déformations purement élastiques ne modifient pas sensiblement le frottement intérieur. Au contraire, dès qu'il y a déformation permanente (*et les étendues utilisées mettaient le fil généralement dans ce cas*), le frottement varie. Il y a encore lieu de distinguer l'augmentation subpermanente qui accompagne la déformation, et la variation permanente

qui, suivant les cas, est une augmentation ou une diminution.

Les phénomènes sont compliqués par la dissymétrie due à la torsion permanente, dissymétrie soigneusement étudiée dans le Mémoire cité.

16. *Effet d'une variation de tension sans déformation permanente.* — Pour étudier l'influence des variations de tension sur les propriétés du fil *non recuit*, on installe l'oscillateur au milieu du fil. Celui-ci est fixé d'une manière invariable à son extrémité supérieure; son extrémité inférieure est prise dans un étau solidaire d'un levier équilibré, au moyen duquel on peut exercer la tension voulue. On imaginera aisément un système de butoirs à vis permettant d'éviter les chocs et de rendre les ruptures de fil sans danger pour l'oscillateur.

Le fil casse pour une tension de 63^{kg} par millimètre carré, après un allongement extrêmement petit. Si la tension ne dépasse pas 20^{kg} par millimètre carré, les pertes sont indépendantes de la tension; corrélativement on peut admettre que l'allongement permanent est nul. Si la tension atteint et dépasse 50^{kg}, il semble bien qu'il y ait un léger allongement; corrélativement on constate une augmentation du frottement intérieur.

Soit mesurée par le nombre 100 la perte pour l'étendue de 540°, pour le fil neuf et pour une tension de 3^{kg} par millimètre carré. Répétons l'expérience : la perte diminue légèrement comme d'habitude et tombe à 98. Exerçons la tension de 50^{kg} pendant une demi-heure, revenons à la tension primitive et déterminons la perte : elle est remontée à 104. Un nouvel essai donne 101. Tout se passe bien comme après une légère déformation permanente.

Si l'on augmente la tension jusqu'à la rupture du fil, l'allongement permanent est certain; l'accroissement de la perte peut aller jusqu'à 10 à 15 pour 100. Il est naturellement très irrégulier comme l'allongement obtenu

dans ces conditions. On sait que l'allongement de rupture varie considérablement avec l'homogénéité du fil, les moindres défauts ayant une grande influence sur la charge de rupture.

17. *Effet sur la courbe des pertes déterminées à froid d'un échauffement à 100°.* — Utilisons *un fil de fer* qui a été recuit à haute température et qui, depuis le recuit, est resté longtemps à la température ordinaire.

Déterminons la courbe des pertes, chauffons le fil à 100°, ramenons-le à la température ordinaire et déterminons à nouveau la courbe des pertes. *Le fait de passer à 100° augmente notablement le frottement intérieur,* de 20 pour 100 pour fixer les idées.

Ce changement d'état s'effectue très vite ; il est complet pour un séjour d'une dizaine de minutes à 100°. Le retour à l'état stable correspondant à la température ordinaire s'effectue au contraire avec une extrême lenteur ; comme il arrive pour tous les phénomènes analogues.

Tandis que les phénomènes étudiés dans les paragraphes précédents sont généraux, il n'en est plus de même de celui-ci ; il est, au moins pour cet ordre de grandeur, particulier au fer recuit. On s'étonne qu'une variation de température, qu'on serait tenté de considérer comme négligeable *pour un métal,* produise des modifications *subpermanentes* si faciles à mettre en évidence. On est arrivé à se demander si véritablement il existe des états d'équilibre stable pour certains solides, puisque l'état d'un métal recuit peut être si loin de mériter ce titre.

18. *Effets superposés sur l'amortissement à froid d'un allongement permanent et d'un échauffement à 100°.* — Préparons une série de fils allongés de n pour 100, n étant différent d'un fil à l'autre. Laissons-les reposer 24 heures, par exemple. Nous savons déjà (§ 10) qu'ils ont atteint un certain état plus voisin de l'équilibre ;

mais tout porte à croire que cet état est loin d'être définitif. Il est probable que l'amortissement décroîtrait encore si, par un procédé quelconque, on se rapprochait de cet état définitif.

On sait que d'une manière générale une élévation de température accélère le retour aux états d'équilibre. Si donc nous portons l'un des fils à 100° et le refroidissons, nous devons trouver après cette opération une nouvelle courbe des pertes, qui serait sûrement placée au-dessous de la courbe obtenue avant l'opération, *si le passage à 100° n'avait par lui-même aucune influence*. Mais le paragraphe précédent nous apprend que ce passage augmente le frottement intérieur, c'est-à-dire produit un effet inverse de celui qui résulte du phénomène général rappelé ci-dessus.

Suivant le cas, la seconde courbe des pertes sera donc au-dessus ou au-dessous de la première. Les prévisions sont faciles et l'expérience les confirme.

Si le fil est peu allongé, c'est l'effet propre de la variation de température qui l'emporte ; la seconde courbe est au-dessus de la première ; somme toute, le passage par 100° augmente l'amortissement. Cela arrive pour $n < 4$, par exemple.

Si le fil est très allongé, c'est le second effet de l'échauffement qui prédomine. On est encore loin de l'équilibre définitif avant l'échauffement ; on s'en rapproche beaucoup par l'échauffement. La seconde courbe des pertes est au-dessous de la première. Cela arrive pour $n > 4$, par exemple.

Pour un certain échauffement ($n = 4$ dans l'expérience), les effets de l'échauffement se compensent.

Naturellement, cette valeur de n pour laquelle il y a compensation, dépend essentiellement du temps T qui s'écoule entre les déformations et les expériences qui déterminent les pertes. Il en est de même des distances

entre les courbes des pertes avant et après l'échauffement. Cette distance peut être énorme, par exemple si n est grand et si l'on opère peu de temps après la déformation.

19. *Comparaison des pertes à froid et à* 100° *pour des fils de fer allongés de n pour* 100 *sans filière.* — Il n'entre pas dans le cadre de ce travail d'étudier systématiquement les effets de la température sur l'amortissement; nous voulons seulement attirer l'attention sur ces phénomènes et montrer avec quelle facilité on en modifie la grandeur.

Étudions les courbes d'amortissement à 15° et à 100° en prenant une étendue initiale de 700°. Pour les raisons exposées au paragraphe **17**, on commence par déterminer la courbe à 100°. En croisant les expériences, on obtient successivement, à chacune des deux températures, des courbes voisines les unes au-dessous des autres, ainsi qu'il arrive toujours quand les étendues ne sont pas trop grandes.

Pour le fil recuit non étiré ($n = 0$), la courbe à froid, qui a une allure parabolique presque rectiligne, se déduit de la courbe à 100° correspondante en multipliant les ordonnées par un nombre constant qui, pour le fil utilisé, est voisin de 1,6. *Les pertes à froid sont donc supérieures aux pertes à* 100° *pour les mêmes étendues*. On ne descend pas au-dessous des étendues de 100°, car alors le frottement de l'air prend une importance telle que la comparaison, même qualitative, n'a guère de sens.

On sait depuis longtemps que le fer présente des anomalies entre 0° et 100°; la méthode que nous étudions en met une en évidence avec une extrême facilité. Il est plus que probable que les résultats seraient inverses avec la plupart des métaux.

Opérons avec des fils étirés de n pour 100 sans filière. Jusqu'à $n = 10$ (des allongements relatifs plus grands

sont difficiles à obtenir avec des fils du diamètre utilisé), *le sens des résultats reste le même, mais le rapport des pertes à froid et à chaud se rapproche de l'unité.* Ainsi pour $n=10$, les pertes à chaud et à froid sont comme 100 et 115, tandis que pour $n=0$, le rapport est 100 : 159.

20. *Fil de fer étiré avec la filière et non recuit. Comparaison des phénomènes à* 15° *et* 100°. — Le fil de fer non recuit produit un amortissement inférieur à celui du fil recuit. Il est près de moitié moindre pour la même amplitude.

Le fil de fer non recuit produit un amortissement plus grand à chaud qu'à froid.

Il semble donc se comporter comme le ferait un fil recuit qui aurait été considérablement allongé sans filière. Ce résultat ne va pas de lui-même ; il serait peut-être, en général, grossièrement erroné.

Nous avons vu (§ 12) que l'amortissement diminue à mesure que le fil est plus allongé sans filière, *pourvu qu'on attende qu'il soit revenu suffisamment près de son état stable.* Le premier résultat obtenu pour le fil non recuit rentre donc dans cette proposition.

Nous avons vu (§ 19) qu'à mesure que le fil est plus allongé sans filière, les courbes à 15° et à 100° se rapprochent. Pour l'allongement très grand obtenu avec la filière, ce rapprochement se transforme en une interversion de positions relatives. Un des phénomènes se déduit de l'autre par continuité.

21. *Effet de l'aimantation sur le frottement intérieur.* — Le fil est entouré d'un solénoïde enroulé sur un double tube. Dans l'espace annulaire compris entre les deux tubes concentriques, passe un courant d'eau qui empêche toute élévation de température.

L'expérience consiste à comparer les amortissements avec et sans le courant dans le solénoïde.

Quand les étendues ne sont pas trop grandes, on peut déterminer l'allure du résultat à l'aide d'une seule courbe d'amortissement. On installe le courant, on détermine les pertes pour un certain nombre d'oscillations; on supprime le courant, on détermine les pertes pour le même nombre d'oscillations; ..... et ainsi de suite. Les points obtenus se disposent sur deux courbes $p = f(A)$, nettement différentes, ce qui prouve l'influence de l'aimantation.

Les pertes sont plus petites quand le courant passe dans le solénoïde. — Ce résultat n'est évidemment qu'une indication : quand on supprime le courant, on ne ramène pas à zéro l'aimantation du fil, tant s'en faut. Pour étudier complètement le phénomène, il faudrait donc adjoindre à l'appareil un magnétomètre permettant de déterminer à chaque instant l'aimantation.

Mais il serait faux de croire que les résultats seraient *nécessairement* notablement changés, *même numériquement* si, au lieu de se contenter de supprimer le courant, on ramenait l'aimantation à zéro. Il est probable que la grandeur du phénomène dépend moins de l'aimantation actuelle que du champ nécessaire pour la produire.

C'est ce que nous porte à croire l'étude d'autres phénomènes du même ordre.

Conclusions. — En définitive, la détermination de l'amortissement des oscillations de torsion permet d'étudier un grand nombre de modifications de l'état de la matière, autres que celles obtenues par torsion. Mais pour obtenir des résultats d'une interprétation possible, il ne faut pas que la méthode d'essai apporte elle-même de graves changements dans cet état. Aussi se limitera-t-on toujours à des étendues relativement faibles, produisant des déformations permanentes petites ou quasiment nulles.

Utiliser des oscillations d'étendues *trop petites* aurait l'inconvénient inverse de supprimer toute la sensibilité de l'essai, d'abord à cause du frottement alors prédominant de l'air, ensuite parce que certains changements d'état produisent des modifications importantes sur l'ensemble de la courbe des pertes, et ont une influence à peu près nulle sur son point d'aboutissement.

Si, dans le Mémoire publié en 1904, par l'un de nous, les étendues des parcours sont généralement considérables, c'est que la méthode d'essai et le procédé par lequel on modifie l'état de la matière y sont pour ainsi dire confondus. Dès que la méthode d'essai devient distincte des procédés de transformation, toute une série de précautions deviennent nécessaires; le Mémoire actuel a pour but de les préciser.

RECHERCHES SUR L'ACIDE HYPOVANADIQUE ET QUELQUES-UNS DE SES COMPOSÉS;

PAR M. GUSTAVE GAIN

INTRODUCTION.

La découverte du vanadium remonte à une centaine d'années, mais ce métal ne fut isolé qu'en 1867 par Henry-E. Roscoe (1).

Les recherches faites avant cette époque furent consacrées uniquement à l'étude de ses minerais. Ces recherches, d'ailleurs, furent nombreuses, car le vanadium se trouve répandu dans une quantité considérable de roches et de minéraux divers. Malheureusement il ne s'y trouve qu'en faible proportion.

(1) E. ROSCOE, *J. chem. Soc.*, 2e série, t. VI, 1868, p. 322-350.

Peu de travaux ont été faits sur cet élément et il reste encore beaucoup de points à élucider sur la chimie du vanadium.

Vers 1877, W. Gerland (1), le premier, fit quelques Communications importantes sur ce métal; mais ce n'est véritablement qu'à partir de l'année 1883 qu'il fut étudié d'une façon remarquable par mon vénéré maître, M. A. Ditte.

C'est sous son inspiration que j'ai entrepris ce travail. Qu'il me permette de lui dire ici toute la gratitude et toute la reconnaissance que je lui garde, pour les savants conseils et les encouragements précieux qu'il n'a cessé de me prodiguer largement pendant le cours de ces années de recherches.

Les Mémoires qu'il a publiés (2) sur l'acide vanadique, sur ses combinaisons avec les bases alcalines, alcalino-terreuses et organiques, les acides hydrogénés et oxygénés, les vanadates doubles, etc. ont élucidé des questions restées obscures jusque-là et enrichi la Science d'une série de découvertes importantes.

Le vanadium étant un métal qui présente une avidité extraordinaire pour l'oxygène, les combinaisons qu'il forme avec cet élément sont nombreuses. On connaît, en effet, les oxydes suivants : protoxyde, bioxyde, trioxyde, tétroxyde, pentoxyde ou acide vanadique.

L'acide vanadique est le seul de ces oxydes dont l'étude ait été faite presque complètement.

Parmi les autres, il en est un qui présente un intérêt tout particulier, tant par la facilité qu'il possède de se combiner aux divers acides hydrogénés ou oxygénés, aux

(1) W. Gerland, *Ber.*, t. IX, 1876, p. 869-875; t. X, 1877, p. 1513-1516; t. X, 1877, p. 1516-1517; t. X, 1877, p. 2109-2116.

(2) A. Ditte, *Comptes rendus*, t. XCVI, 1er sem. 1883, p. 846-849; t. CI, 2e sem. 1885, p. 698-702; t. CI, 2e sem. 1885, p. 1487-1490; t. CII, 1er sem. 1886, p. 757-759; t. CII, 1er sem. 1886, p. 918-1019.

bases alcalines et alcalino-terreuses, que par les propriétés remarquables de ces combinaisons elles-mêmes : c'est l'acide hypovanadique V^2O^4, appelé encore quelquefois *acide vanadeux* ou *tétroxyde de vanadium*.

Par le présent travail, nous verrons les rapprochements intéressants que l'étude de cet oxyde nous permettra de faire entre le vanadium et divers autres métaux, ainsi que la place qu'il peut occuper parmi eux.

Actuellement, en effet, on n'est pas encore arrivé à se mettre d'accord sur le rang qu'il doit prendre dans une classification, et les divers savants qui ont entrepris cette étude l'ont successivement classé dans tous les groupes.

C'est ainsi que Thénard, avec juste raison semble-t-il, le plaçait dans le groupe du fer, après le cobalt et le chrome ; Berzélius, à la suite de la théorie électrochimique de Davy, le classa entre le chrome et le molybdène, non loin de l'arsenic et du bore ; Frémy l'incorpora dans la famille du tungstène, Naquet dans celle de l'or ; plus récemment, enfin, Moissan [1] proposa de l'intercaler dans un groupe comprenant le bismuth, le niobium et le tantale.

Ce qu'il y a de certain, c'est que, suivant son degré d'oxydation, le vanadium peut être comparé successivement à divers métaux. Comme nous aurons l'occasion de le voir, il a des liens puissants avec plusieurs d'entre eux, qui nous permettront des rapprochements intéressants.

Je me suis donc particulièrement attaché, dans ce travail, à l'étude de l'acide hypovanadique et de ses nombreuses combinaisons ; je l'ai divisée en quatre Parties :

La première est consacrée uniquement à l'acide hypovanadique, sa préparation, ses propriétés ;

La deuxième, aux combinaisons qu'il forme avec les hydracides ;

---

(1) MOISSAN, *Classification des corps simples*.

La troisième, aux combinaisons qu'il forme avec les acides oxygénés, minéraux ou organiques;

Et enfin, la dernière, à l'étude du groupe des sulfites doubles alcalins.

Avant de passer à la description de ces différents Chapitres, je tiens à adresser encore mes plus sincères remercîments à M. Matignon, maître de Conférences à la Faculté des Sciences, pour la bienveillance qu'il m'a toujours témoignée et le grand intérêt qu'il n'a cessé de porter à mes recherches.

CHAPITRE PREMIER.

Acide hypovanadique hydraté. Préparation. Propriétés.

HISTORIQUE.

L'existence de l'acide hypovanadique fut signalée pour la première fois en 1830 par Berzélius ([1]). Ce savant d'ailleurs le considérait comme étant le trioxyde de vanadium.

Ce n'est que 40 ans plus tard que Henry-E. Roscoe ([2]) en donna la formule exacte, avec un vague mode de préparation. Nous lisons en effet dans son Mémoire qu'il l'obtenait en réduisant le sulfate de pentoxyde par le gaz sulfureux, ou l'hydrogène sulfuré, ou probablement même par l'acide oxalique.

10 ans plus tard, Guyard ([3]) annonçait que « la manière la plus facile de le préparer à l'état de pureté consistait à calciner dans un vase de porcelaine fermé le chlorure ou l'oxalate vanadeux ».

Vers la même époque J.-K. Crow ([4]) indiqua lui aussi de nombreux modes de préparation de cet oxyde, mais il

---

([1]) Berzélius, *Traité de Chimie*, t. IV, 1831, p. 642-686.
([2]) Roscoe, *Phil. Trans. R. S.*, t. CLVIII, 1868, p. 1-27.
([3]) Guyard, *Bull. Soc. chim.*, 2e série, t. XXV, 1876, p. 350-356.
([4]) Crow, *J. chem. Soc.*, t. XXX, 1876, p. 453-462.

n'arriva par aucun de ses moyens à obtenir un corps bien cristallisé, par conséquent bien défini.

D'ailleurs les préparations qu'il donnait étaient plutôt des réactions constatées au cours d'autres recherches. Parmi celles-ci nous trouvons en première ligne : l'oxydation à l'air du trioxyde de vanadium.

Or le trioxyde lui-même était peut-être encore plus mal connu que le tétroxyde.

Un autre moyen consistait à chauffer le chlorure de tétroxyde (?) (il n'a jamais été obtenu qu'en masse déliquescente) dans un courant d'acide carbonique.

Enfin, un dernier moyen consistait à ajouter goutte à goutte, à la solution de sulfate ou de chlorure hypovanadique, une solution de carbonate sodique. Crow constata qu'il se formait alors un précipité gris d'hydrate d'acide hypovanadique; cet hydrate absorbait rapidement l'oxygène de l'air.

Une fois sec, il constituait une masse amorphe noire, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides et dans les alcalis, et à laquelle il attribua la composition $V^2O^4, 7H^2O$.

Je reproduis ici l'analyse faite par Crow lui-même concernant cet hydrate :

	Calculé.	Trouvé.
V	35,05	»
O	21,88	21,87
HO	43,06	42,92

Depuis la question ne fut pas reprise et, cependant, elle méritait de l'être.

J'ai pu, en effet, par un moyen très simple, obtenir, en aussi grande quantité qu'on le désire, un hydrate d'acide hypovanadique, très bien cristallisé et par conséquent de composition nettement définie.

Cet hydrate possède à la fois la fonction acide et la fonction basique, d'où son importance extrême.

Il m'a permis d'obtenir, avec une grande facilité, quantité de sels nouveaux, tous bien cristallisés.

Il prend lui-même naissance dans des conditions parfaitement déterminées.

L'historique rapide que je viens de faire de l'acide hypovanadique ne serait pas complet si je n'y ajoutais un dernier résultat obtenu par mon maître. En effet, en 1888 M. Ditte parvint à obtenir le tétroxyde de vanadium *anhydre*, à l'état cristallisé (1).

Il y arrivait en réduisant au rouge, par un courant de gaz sulfureux sec, le pentoxyde de vanadium.

Je vais maintenant expliquer avec quelques détails les expériences qui m'ont conduit à la préparation de l'hydrate soluble.

Purification du vanadate d'ammoniaque. — La matière première employée, dans toutes mes recherches sur le vanadium, fut le métavanadate d'ammoniaque

$$V^2O^5.(AzH^4)^2O$$

qu'on trouve à peu près pur dans le commerce. C'est une poudre cristalline blanche, légèrement soluble dans l'eau à froid, un peu plus à chaud, mais insoluble dans les dissolutions concentrées de chlorhydrate d'ammoniaque.

Cette propriété, comme nous le verrons plus loin, est précieuse, car elle nous servira pour la séparation et le dosage du vanadium, à l'état d'acide vanadique. Avant d'employer le métavanadate d'ammoniaque, vendu comme pur dans le commerce, par mesure de précaution, je lui faisais subir encore une dernière purification.

Pour cela je le dissolvais dans l'eau bouillante (60^g par litre) en ayant soin d'ajouter à la liqueur quelques centimètres cubes d'ammoniaque, et je filtrais sur un vase au

(1) Ditte, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XIII, 1888, p. 190-271.

fond duquel se trouvait du chlorhydrate d'ammoniaque pur, en quantité suffisante pour que la dissolution soit saturée à froid.

Le vanadate d'ammoniaque insoluble dans le chlorhydrate se précipitait; il suffisait de filtrer à nouveau pour avoir le vanadate exempt d'impuretés. Enfin un nouveau lavage rapide à l'eau froide enlevait les dernières traces de chlorhydrate et il ne restait plus qu'à faire sécher.

Préparation de l'hydrate. — Quand on calcine ce vanadate, on obtient, comme l'a montré M. Ditte, un mélange à proportions variables de tétroxyde V^2O^4 et de trioxyde V^2O^3.

Cette opération se fait dans un creuset de terre, à une température ne dépassant pas celle qui correspond au rouge sombre, elle dure une demi-heure environ.

Après refroidissement on trouve dans le creuset une poudre de couleur bleu foncé, qui n'est autre que le mélange des deux oxydes.

Si la calcination a été poussée trop loin, la matière n'est plus homogène, et l'on trouve au milieu de la poudre bleue des portions agglomérées en petits grains très durs, qui ne sont autres que de l'acide vanadique.

Il faudra donc l'effectuer avec précaution. D'ailleurs M. Matignon a montré que les résultats de cette calcination sont très différents, suivant la température à laquelle elle s'effectue, sa durée et les conditions mêmes de l'expérience.

La poudre bleue, mélange de V^2O^3 et de V^2O^4, est mise à digérer dans un ballon bouchant à l'émeri, avec une solution saturée, dans l'eau bouillie, d'anhydride sulfureux.

De temps en temps il est bon d'agiter cette solution. Au bout de quelques jours on la voit prendre une belle couleur *bleu d'azur,* couleur qui pendant quelques jours encore augmente d'intensité.

Pendant ce temps, la poudre bleu foncé s'est en partie transformée en une poudre bleue très claire, formée de fines aiguilles soyeuses très déliées, disséminées dans la matière non attaquée, et qui constitue, comme nous le verrons par la suite, un sulfite de tétroxyde.

C'est la liqueur bleue qui, par ébullition, va nous donner maintenant le tétroxyde de vanadium hydraté.

Voyons comment cet oxyde prendra naissance.

La liqueur est d'abord filtrée, puis placée dans un ballon et chauffée doucement jusqu'au voisinage de l'ébullition.

On la voit d'abord perdre de l'anhydride sulfureux, en même temps que sa couleur devient de plus en plus foncee.

Le dégagement du gaz sulfureux cesse au bout d'un certain temps, et la liqueur commence à se troubler en déposant sur les parois du ballon une poudre cristalline excessivement fine.

Juste au moment où apparaît ce dépôt cristallin, pour connaître la composition de la liqueur dans laquelle il prend naissance, j'en ai prélevé une certaine quantité que j'ai analysée.

J'ai trouvé qu'elle contenait un sulfite en dissolution répondant à la formule

$$V^2O^4, 2SO^2, nH^2O.$$

C'est ce sulfite qui se décompose par la chaleur en perdant de l'anhydride sulfureux au moment du dépôt de la poudre cristalline.

Cette poudre s'attache très fortement aux parois du ballon.

D'ailleurs, sa formation est accompagnée de soubresauts très violents qui, malheureusement, font voler trop souvent le ballon en éclats, projetant dans toutes les directions le liquide bouillant.

Le seul moyen d'éviter cette rupture et les projections

qui l'accompagnent est de prendre la précaution d'agiter le ballon pendant toute la durée de l'ébullition. Malgré tout, cette ébullition est tumultueuse et dangereuse. À mesure qu'elle se prolonge, le dépôt cristallin va en augmentant, et pendant le refroidissement il ne fait que croître.

La liqueur est alors vert très foncé, presque noire. Elle est susceptible de déposer encore une nouvelle quantité de cristaux. Pour cela, il suffit d'y faire passer un courant d'anhydride sulfureux; elle reprend aussitôt sa belle couleur bleu d'azur et, par une nouvelle ébullition, elle produit encore une certaine quantité de précipité.

En opérant ainsi successivement plusieurs ébullitions, on arrive à épuiser presque complètement la liqueur de tout l'acide hypovanadique qu'elle contient. Toutefois, après la dernière ébullition et le dernier dépôt, elle reste encore un peu colorée; ce qui s'explique, car elle contient en effet en dissolution un sulfate de V^2O^4 provenant de l'oxydation de l'anhydride sulfureux au contact de l'oxygène de l'air.

Une fois sec, le précipité obtenu dans les diverses ébullitions constitue une poudre cristalline d'une belle couleur *rose lie de vin*.

Il est curieux de noter cette couleur rose très caractéristique que nous ne retrouverons dans aucun autre de nos sels; presque tous, en effet, à quelques rares exceptions près, sont bleus ou verts.

Cette poudre rose, comme le montre l'analyse ci-dessous, n'est autre qu'un hydrate d'acide hypovanadique à 2^{mol} d'eau et répondant à la formule

$$V^2O^4, 2H^2O.$$

C'est cet hydrate et la liqueur bleue dans laquelle il a pris naissance qui ont été le point de départ de tous les

sels que j'ai obtenus par la suite. Je l'ai préparé un nombre considérable de fois et j'en ai profité pour l'analyser souvent; les résultats obtenus dans ces diverses analyses, résultats qui tous étaient concordants, ont prouvé que l'hydrate se produisait toujours rigoureusement dans les mêmes conditions. Voici d'ailleurs quelques-unes de ces analyses (1) :

	Calculé.	Trouvé. I.	II.	Moyenne.
V^2O^4.....	82,17	82,33	81,98	82,15
H^2O......	17,83	17,66	18,02	17,84
	100,00	99,99	100,00	99,99

Analyse et dosage du vanadium. — Avant de poursuivre plus loin cette étude, je crois intéressant de rappeler ici les différentes méthodes que j'ai employées au cours de ces recherches pour doser le vanadium.

Ce vanadium, le plus souvent, est ramené directement à l'état d'acide vanadique :

Soit en oxydant l'acide hypovanadique par l'acide azotique, en évaporant à sec dans une capsule de platine et en calcinant : on pèse alors directement à l'état d'acide vanadique anhydre; soit en utilisant l'insolubilité d'un vanadate alcalin dans le chlorhydrate d'ammoniaque; dans ce cas, on opère de la façon suivante :

Le sel de tétroxyde, après avoir été dissous dans l'eau, est traité par un oxydant pour transformer V^2O^4 en V^2O^5. Comme oxydant, j'ai toujours employé l'eau de brome. En chauffant doucement au début, la liqueur ne tarde pas à se troubler, et bientôt apparaît un précipité brun rougeâtre d'acide vanadique. On ajoute de temps en temps une nouvelle quantité d'eau bromée, de façon à oxyder complètement tout l'acide hypovanadique.

Quand cette oxydation est terminée, la liqueur est

(1) Dans toutes les analyses l'eau a été dosée par différence.

portée à l'ébullition pour chasser l'excès de brome, et elle est rendue alcaline par de l'ammoniaque qui dissout entièrement l'acide vanadique; elle est alors complètement incolore.

On y ajoute en faible excès du chlorhydrate d'ammoniaque; le vanadate d'ammoniaque, étant insoluble dans la dissolution de chlorhydrate, se précipite. La précipitation n'est complète qu'au bout de 24 heures. Après ce laps de temps, le vanadate est jeté sur un filtre et lavé avec soin par de l'eau saturée de chlorhydrate d'ammoniaque; les eaux de lavage sont recueillies et jointes à la liqueur filtrée. Enfin, on opère un dernier lavage à l'alcool, qui enlève l'excès de chlorhydrate.

Le filtre est alors mis à sécher à température très douce. Quand il est sec, on en détache le vanadate qui est mis provisoirement de côté, et le filtre est incinéré dans une capsule de platine. Dans cette même capsule, on calcine enfin le vanadate d'ammoniaque, qui est décomposé et transformé en acide vanadique anhydre. Cet acide, par refroidissement, cristallise très bien.

On pèse alors à l'état d'acide vanadique.

Enfin, dans certains cas, il peut être avantageux, comme l'a indiqué Gerland [1], de doser le vanadium au moyen d'une solution titrée de permanganate de potasse; la méthode est plus rapide et aussi exacte que la précédente.

M. Matignon a récemment indiqué dans quelles conditions il fallait opérer et se placer pour obtenir un dosage rigoureusement exact.

Dans tous mes calculs, j'ai pris comme poids atomique du vanadium le nombre 51,2, qui a été déterminé en 1904 par MM. Seubert et Meyer.

Propriétés de l'hydrate d'acide hypovanadique. — Comme nous allons le voir, cet hydrate possède des pro-

---

[1] GERLAND, *Ber.*, t. X, 1877, p. 1516-1517.

priétés tout à fait remarquables qui lui donnent un intérêt tout particulier.

Chauffé au contact de l'air jusqu'à fusion, il s'oxyde très rapidement en se transformant en acide vanadique.

Il est très peu soluble dans l'eau à froid; à chaud, 1^l d'eau n'en dissout que quelques décigrammes.

En revanche, il est très soluble dans tous les acides plus ou moins étendus, acides minéraux ou acides organiques. Les dissolutions sont bleues ou vertes.

Soluble également dans les bases alcalines, mais moins que dans les acides. Ces solutions évaporées donnent les hypovanadates correspondants.

Il est oxydé lentement à froid par l'acide nitrique; à chaud, la réaction est beaucoup plus énergique, et $V^2O^4, 2H^2O$ est transformé rapidement en une matière rougeâtre ocreuse qui est de l'acide vanadique pur.

Transformation isomérique de l'hydrate rose. — J'avais été frappé de ce fait que l'hydrate rose, préparé comme nous venons de le dire, changeait de couleur au bout d'un certain temps plus ou moins long, mais qui n'excédait guère 3 semaines à 1 mois.

Il perdait sa belle teinte *lie de vin* pour devenir d'abord brun et enfin *vert olive*.

Par la suite il gardait cette dernière nuance.

Je pensai que mon flacon mal bouché laissait agir l'air humide et que ce changement de couleur était dû à cette humidité.

Pour m'en assurer, je préparai une nouvelle quantité d'hydrate rose que je desséchai avec soin, d'abord entre deux plaques poreuses, puis ensuite dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique. Cet hydrate fut ensuite enfermé dans un tube scellé et mis en observation.

Au bout d'une quinzaine de jours, je ne fus pas peu surpris de constater que, malgré les nombreuses précautions prises, une altération apparaissait dans la matière, à

mi-hauteur du tube. Comme précédemment, la teinte rose disparaissait pour faire place à la teinte vert olive.

A ce propos, il n'est pas sans intérêt de rappeler ici que, dans des circonstances tout à fait différentes et d'ailleurs mal définies, Guyard [1] avait constaté que de l'acide hypovanadique anhydre bleu (?), exposé longtemps à l'air, absorbait l'eau et, perdant sa couleur bleue, se transformait en un hydrate précisément de couleur *vert olive*. Malheureusement, Guyard n'a indiqué aucune composition de cet hydrate.

Dans tous les cas, au bout de quelques jours, tout l'hydrate rose contenu dans mon tube scellé avait acquis la teinte *vert olive*.

Dans le cas présent, il était bien difficile d'admettre qu'une hydratation quelconque ait pu se produire; et même se serait-elle produite malgré tout, il y avait de grandes chances pour qu'elle altérât d'abord, comme cela se fait généralement, la matière directement en contact avec l'air et qu'elle gagnât de proche en proche le fond du tube.

Ici rien de semblable.

Mon attention ainsi éveillée, je me demandai quelle pouvait être la cause du phénomène et, pour la rechercher, j'entrepris toute une série d'expériences que je vais maintenant exposer et qui m'ont conduit à conclure *que l'hydrate, sous la forme verte, n'est autre qu'une modification isomérique de l'hydrate sous la forme rose*.

D'ailleurs, les phénomènes de changement de couleur que l'on retrouve dans les sels de tétroxyde de vanadium, suivant qu'ils sont préparés en partant de l'hydrate rose ou de l'hydrate vert, sont une preuve nouvelle de l'existence de cet isomère.

Ils rappellent, par certains côtés, les curieux phéno-

---

[1] GUYARD, *Bull. Soc. chim.*, t. XXV, p. 350.

mènes des sels de sesquioxyde de chrome, découverts et étudiés avec tant de soin par M. Recoura; toutefois, ils semblent moins complexes.

Les travaux concernant ces phénomènes sont forcément longs et minutieux; dans le présent travail, je ne donne qu'un résumé des recherches que j'ai déjà effectuées. J'en poursuis actuellement une étude plus complète, surtout au point de vue thermochimique, me réservant d'en publier les résultats dans un autre Mémoire.

Un des premiers points dont je m'assurai fut de voir si la modification verte répondait à la même composition que la rose. Pour cela, j'entrepris une série d'analyses de cette forme verte.

Elles ont établi que cette modification verte avait rigoureusement la même constitution que la rose.

Voici d'ailleurs le résultat des analyses concernant cette forme verte :

	Analyse I.	Analyse II.
V^2O^4............	82,45	82,75
H^2O.............	17,54	17,24
	99,99	99,99

Si nous rapprochons ces nombres de ceux trouvés précédemment pour l'hydrate rose, nous voyons qu'ils correspondent rigoureusement au même corps.

D'ailleurs la moyenne de ces analyses, comparée à l'analyse théorique déjà calculée, donne :

	Calculé pour la forme rose.	Trouvé (moyenne) pour la forme verte.
V^2O^4...........	82,17	82,60
H^2O...........	17,83	17,39
	100,00	99,99

Ces résultats nous permettent de conclure que la forme verte a également pour formule

$$V^2O^4, 2H^2O.$$

A la suite de ces analyses, et toujours comparativement, je plaçai un même poids de la forme rose, 5^{dg} exactement, dans l'air sec et dans l'air ordinaire.

L'expérience dura 2 mois. Au bout de ce temps, les deux échantillons avaient pris l'un et l'autre la même teinte vert olive.

Ils étaient pesés tous les 8 jours; pour l'un comme pour l'autre, je ne constatai aucune variation de poids.

Je fis une semblable série d'expériences avec la modification verte, même résultat.

Enfin, chacune des formes fut également soumise à l'action de la chaleur. Elles abandonnent toutes les deux 1^{mol} d'eau aux environs de 140° et se transforment en tétroxyde de vanadium monohydraté

$$V^2O^4, H^2O.$$

Cet hydrate est noir bleuâtre.

A cette température de 140°, les 300^{mg} d'hydrate rose sur lesquels j'ai opéré ont perdu 27^{mg}. Le même poids d'hydrate vert, à la même température, a perdu 27^{mg},2.

Or le poids théorique de la perte de 1^{mol} d'eau, pour 3^{dg} de l'hydrate $V^2O^4, 2H^2O$, est de 26^{mg},7. D'ailleurs, la matière restante analysée m'a donné les résultats suivants :

	Calculé.	Trouvé. Forme rose.	Trouvé. Forme verte.
V^2O^4..	90,21	89,65	89,83
H^2O...	9,78	10,34	10,16
	99,99	99,99	99,99

correspondant bien à la formule V^2O^4, H^2O.

Soumis à l'action d'un courant d'hydrogène, vers 200° à 250°, l'hydrate rose et son isomère perdent chacun leurs 2^{mol} d'eau et se transforment l'un et l'autre en une poudre noire, qui n'est autre que l'acide hypovanadique anhydre

$$V^2O^4.$$

Voici d'ailleurs les résultats numériques obtenus :

3^{dg} d'hydrate rose, soumis à l'action de l'hydrogène vers 250°, ont éprouvé une perte de poids de 54^{mg}.

3^{dg} d'hydrate vert, à la même température, ont perdu 52^{mg}.

Dans une deuxième expérience, la perte de poids pour le premier a été de 53^{mg} et, pour le deuxième, de $52^{mg},9$.

La quantité théorique correspondant au départ des 2^{mol} d'eau étant de $53^{mg},4$, le corps auquel nous sommes arrivé est bien, dans les deux cas, le tétroxyde de vanadium anhydre V^2O^4.

Cet acide qui, hydraté, était très soluble dans les acides étendus, est devenu, après sa déshydratation, presque insoluble, non seulement à froid, mais encore à l'ébullition.

J'ai pu constater aussi que l'acide hypovanadique sous sa forme rose était plus facilement soluble que sous sa forme verte. C'est à l'état d'hydrate rose que je l'ai combiné aux différents acides et bases pour obtenir les divers groupes de sels dont on trouvera plus loin la nomenclature.

Devant ces résultats, déjà significatifs, il me restait encore à vérifier si les mesures thermochimiques allaient être d'accord avec mes prévisions. Car il était naturel de penser, comme l'avait fait M. Recoura, que, si la forme verte était une transformation isomérique de la forme rose, cette transformation devait être accompagnée d'un mouvement thermique dans un sens ou dans l'autre.

C'est ce que l'expérience a vérifié.

L'acide hypovanadique hydraté, rose ou vert, étant peu soluble dans l'eau, je ne pouvais songer à mesurer directement les chaleurs de dissolution correspondantes; je me suis alors adressé à un acide et j'ai choisi l'acide sulfurique.

J'ai dissous successivement dans le calorimètre un

même poids d'hydrate rose et d'hydrate vert dans un même poids d'acide sulfurique. Ces poids d'hydrate et d'acide avaient été choisis de façon que la dissolution se fît rapidement, en 2 ou 3 minutes au plus.

Les conditions les plus favorables pour l'expérience étaient celles qui correspondaient à 2^{mol} d'acide sulfurique pour 1^{mol} de tétroxyde.

L'acide sulfurique était pris en solution normale et j'opérais sur 600^{cm^3}.

Voici quels sont les résultats obtenus. Ils représentent comme nombres la moyenne de ceux trouvés dans les diverses séries de mesures.

L'hydrate rose dégage, en se combinant à 2^{mol} d'acide sulfurique pour former le sulfate $2SO^3V^2O^4$,

$$12^{Cal},62;$$

l'hydrate vert, dans les mêmes conditions, dégage seulement

$$10^{Cal},89.$$

Nous ne pouvons dire, toutefois, que la variation de chaleur trouvée ainsi, c'est-à-dire

$$12^{Cal},62 - 10^{Cal},89 = 1^{Cal},73,$$

représente *rigoureusement* la quantité de chaleur qui accompagne la transformation de l'hydrate rose en hydrate vert, car pour cela il faudrait que, dans les deux cas, nous arrivions au même état final. Or il n'en est pas encore ainsi.

Si, en effet, nous examinons les deux dissolutions obtenues, nous constatons que celle provenant de l'hydrate *rose* est *bleue*, d'un bleu analogue aux sels de cuivre; et celle provenant de l'hydrate *vert olive* est *verte* aussi, d'un vert semblable à celui des dissolutions de certains sels de nickel.

Et nous arrivons alors à cette conclusion intéressante,

c'est que la transformation isomérique, la modification de la molécule, se poursuit et persiste jusque dans les sels qui proviennent de l'une ou l'autre forme.

Nous allons constater cependant qu'il nous est possible d'atteindre un même état final.

Ces dissolutions évaporées laissent déposer deux sulfates dont les couleurs sont différentes mais ayant la même composition.

Celui qui provient de l'hydrate rose est vert malachite et celui qui provient de l'hydrate vert est brun verdâtre.

Le premier sulfate, étendu d'eau, se transforme aussitôt en une matière pulvérulente de couleur *bleu très clair* qui, en quelques minutes, se dissout complètement en redonnant la liqueur avec sa couleur primitive bleu foncé.

Le deuxième, étendu d'eau, change aussi immédiatement de couleur et d'aspect. Il devient également *bleu très clair* en donnant une poudre cristalline chatoyante qui, dans l'eau, prend un aspect moiré. Cette forme intermédiaire, comme la précédente, n'existe aussi que pendant quelques instants très courts; elle ne tarde pas à se dissoudre entièrement en redonnant la liqueur verte où elle avait pris naissance.

Il m'a été impossible d'isoler ces deux formes fugitives, mais j'ai pu répéter l'expérience et en constater chaque fois l'existence.

La potasse produit des phénomènes du même genre, sur les deux dissolutions acides précédentes bleue et verte.

Dans chacune de ces dissolutions, j'ai ajouté de la potasse en quantité équivalente à l'acide sulfurique qui y était contenu.

Voyons d'abord ce qui se passe avec la dissolution bleue provenant de l'hydrate rose.

Dès qu'on ajoute les premières gouttes de potasse la couleur change ; elle est d'abord bleu verdâtre, puis verte, vert bleu, vert olive, vert brunâtre; à ce moment la li-

queur se trouble, et il apparaît un abondant précipité brun rouge, d'hydrate de tétroxyde de vanadium; quand tout l'acide sulfurique est saturé la liqueur prend une belle teinte rouge, et le précipité a presque complètement disparu.

Si l'on ajoute un excès de potasse, une nouvelle molécule par exemple, le précipité se dissout entièrement pour former de l'hypovanadate de potasse qui est soluble. La liqueur garde sa belle couleur rouge, en même temps qu'une limpidité parfaite. Au bout de 24 heures, la liqueur est toujours rouge, mais dans le fond du vase se sont déposées de belles paillettes brillantes de couleur brune.

Ces paillettes brillantes que j'ai analysées ne sont autres que l'hypovanadate de potasse

$$2V^2O^4K^2O, 4H^2O.$$

Enfin, si l'on abandonne la liqueur à elle-même, au bout d'une huitaine de jours on constate qu'elle perd sa couleur rouge, les paillettes sont redissoutes et, après quelques jours encore, toute trace de coloration a disparu.

La liqueur est limpide et complètement incolore.

Avec la liqueur verte provenant de l'hydrate vert, les choses se passent un peu différemment.

D'abord, en ajoutant la potasse la liqueur pâlit, puis elle passe successivement par le vert clair et le jaune, revient à ce même vert, puis au vert foncé et insensiblement redescend vers les teintes claires, en même temps qu'un très léger précipité jaune flotte au sein du liquide. Au moment où la molécule est rigoureusement saturée, la liqueur est jaunâtre, très limpide et toute trace de précipité a disparu.

Par un excès de potasse la liqueur conserve sa teinte jaune, mais au bout de 24 heures elle est devenue complètement incolore et très limpide.

Si, à chacune de ces deux dissolutions limpides et in-

colores, nous ajoutons une même quantité d'acide sulfurique, elles prennent les mêmes colorations, et il est impossible par la suite de distinguer celle provenant de la forme rose ou de la forme verte.

Dans ce cas, l'état final semble donc être le même que dans le cas précédent, mais le chemin parcouru pour y arriver est totalement différent, et les phénomènes qui se produisent en cours de route ne ressemblent en rien à ceux que nous avons observés tout d'abord.

Ce qui frappe particulièrement dans cette dernière action des bases alcalines, c'est l'absence de coloration et surtout la disparition complète de coloration des solutions. On sait, en effet, et nous le verrons par la suite, que tous les composés de l'acide hypovanadique, pour ne pas dire du vanadium, sont doués d'une coloration plus ou moins intense.

Il y a donc de grandes chances pour être en droit de supposer que la molécule subit une transformation profonde et que dans cette molécule V^2O^4 doit exister sous un nouvel état.

Les déterminations thermiques [1] me donneront, je pense, à ce sujet, des indications précieuses.

Comme on le voit par ce rapide exposé de faits principaux, l'étude de ces phénomènes et de ces transformations multiples est vaste et complexe, et réserve à chaque pas des surprises. On pourrait, avec chaque sel, répéter successivement les mêmes expériences, en prenant soin de le préparer en partant tantôt d'un hydrate, tantôt de l'autre.

J'ai d'ailleurs fait cette vérification pour les chlorures.

Ce que je voulais surtout démontrer, c'est que toutes ces propriétés trouvaient une première explication dans l'existence même de la forme isomérique.

---

(1) *Voir* page 283.

CHAPITRE II.

Action de l'acide hypovanadique sur les acides hydrogénés.

Les hydracides de la famille du chlore, employés en dissolution, réagissent facilement sur l'acide hypovanadique en donnant naissance à divers composés particulièrement intéressants que nous allons examiner successivement; avant, toutefois, je rappellerai les recherches faites jusqu'ici dans cette voie, elles sont d'ailleurs peu nombreuses.

Guyard (1) et Crow (2) ont essayé d'obtenir le chlorure en faisant chauffer de l'acide vanadique avec de l'acide chlorhydrique concentré. Pour être certains de transformer tout l'acide vanadique en tétroxyde de vanadium, il leur fallait ajouter au mélange du trioxyde de vanadium et de l'alcool, ou de l'hydrogène sulfuré. Ils obtenaient alors une liqueur qui, évaporée à 100°, donnait une masse déliquescente et qu'ils pensaient être un chlorure de tétroxyde.

Guyard indiqua pour les bromure et iodure un mode de préparation analogue et aussi peu précis, sans obtenir d'ailleurs aucun résultat. Depuis, la question ne fut pas reprise; elle méritait cependant de l'être, les résultats qu'elle m'a donnés constituant des propriétés intéressantes.

1. *Acide chlorhydrique.*

La préparation est d'une extrême facilité; il suffit de partir de l'un des deux hydrates d'acide hypovanadique et de le dissoudre dans une solution étendue d'acide chlor-

---

(1) Guyard, *Bull. Soc. chim.*, 2e série, t. XXV, 1876, p. 350-356.
(2) Crow, *J. chem. Soc.*, 2e série, t. XXX, 1876, p. 453-462.

hydrique, puis d'évaporer lentement à feu doux, 50° à 60° au plus, jusqu'à consistance sirupeuse, et enfin de laisser refroidir dans un dessiccateur. Au bout de 24 heures, la liqueur dépose de très petits cristaux vert foncé qui ne sont autres qu'un chlorure bien défini, répondant à la formule

$$VO^2Cl^2, 8H^2O$$

établie d'après l'analyse suivante :

		Trouvé.	
	Calculé.	I.	II.
VO^2	27,85	27,30	28,12
Cl	23,82	23,58	22,93
H^2O	48,33	49,12	48,94
	100,00		

Ce chlorure est facilement soluble dans l'eau, il est d'ailleurs légèrement déliquescent ; sa solubilité est beaucoup diminuée par la présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique.

Si nous partons de l'hydrate rose, nous donnons naissance à un chlorure bleu ; au contraire, en partant de la forme verte, nous obtenons un chlorure vert.

Nous avons vu le rapprochement intéressant que nous avons pu faire entre le vanadium et le chrome au sujet des deux formes isomériques du tétroxyde, nous allons voir maintenant apparaître un nouveau rapprochement inattendu entre le vanadium et le cobalt.

C'est qu'en effet le chlorure de tétroxyde de vanadium, qu'il provienne d'un hydrate ou d'un autre, jouit absolument de la même propriété que le chlorure de cobalt : comme lui ses solutions peuvent changer de couleur dans deux conditions principales, qui sont l'action de l'acide chlorhydrique ou l'élévation de température.

Et, comme nous allons pouvoir le vérifier, l'analogie

est plus grande encore, puisque les solutions de bromure et d'iodure subissent, elles aussi, de semblables modifications de couleur.

La solution du chlorure provenant de l'hydrate rose est bleue; en y ajoutant un excès d'acide chlorhydrique, elle vire au *brun rouge;* étendue d'eau à nouveau, elle reprend sa couleur primitive.

Celle qui provient de l'hydrate vert olive est *verte,* par un excès d'acide chlorhydrique elle devient *rouge* et reprend sa teinte verte par une nouvelle addition d'eau.

Comme on le voit, le phénomène est en tous points semblable à celui des chlorures de cobalt hydratés, M. Engel en a donné une explication détaillée ([1]). Ces changements de couleur sont dus à la formation d'un chlorhydrate de chlorure qui prend naissance au contact de l'acide chlorhydrique.

Si l'existence de ces chlorhydrates ne fait aucun doute, ils sont malheureusement difficiles à isoler, jusqu'ici je n'ai pu les obtenir séparément.

D'ailleurs, il en est de même pour le chlorhydrate de chlorure de cobalt : M. Engel ne l'a pas isolé non plus, et il n'a pu que prévoir sa composition.

Comme dernière propriété du chlorure de tétroxyde, j'indiquerai encore la suivante : après dessiccation, l'hydrate de chlorure de cobalt se présente sous l'aspect d'une poudre amorphe, qui est très facilement réductible par l'hydrogène.

2. *Acide bromhydrique.*

Le bromure se prépare comme le chlorure; l'hydrate s'y dissout admirablement bien, en donnant une belle liqueur verte qui, mise à évaporer, laisse déposer de très

---

([1]) ENGEL, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. VI, 1891, p. 239.

beaux cristaux verts ayant la couleur de certains sels de nickel.

Ces cristaux se présentent sous l'aspect de grandes tables rectangulaires agissant sur la lumière polarisée, ils correspondent à la formule

$$VO^2Br^3, 5H^2O,$$

comme le montrent les chiffres ci-après :

		Trouvé.	
	Calculé.	I.	II.
VO^2........	20,09	20,7	19,58
Br.........	58,11	57,24	59,03
H^2O.......	21,80	22,06	21,39
	100,00		

C'est un corps très soluble dans l'eau; cette solution est d'un rouge intense; si on lui ajoute un excès d'acide bromhydrique elle devient bleu foncé, en formant un bromhydrate de bromure, et reprend sa couleur rouge par une nouvelle addition d'eau.

Ce qui se passe ici pour le bromure est donc tout à fait analogue à ce que nous avons trouvé pour le chlorure.

3. *Acide iodhydrique.*

Toujours même mode de préparation. L'hydrate d'acide hypovanadique se dissout bien dans l'acide iodhydrique, en donnant une dissolution rouge, qui est chauffée lentement au bain-marie. En poursuivant plus loin l'évaporation j'ai eu souvent des difficultés, car le produit qui se déposait, à cause probablement d'un excès d'acide iodhydrique, était mélangé de cristaux d'iode dont il était impossible de le séparer, aussi je n'ai jamais pu faire cristalliser convenablement cet iodure, je ne l'ai donc obtenu qu'en dissolution.

Cette dissolution est rouge, elle change également de couleur par un excès d'acide iodhydrique et devient alors bleu verdâtre; ce changement de teinte est dû ici, probablement encore, à la formation d'un composé intermédiaire, un iodhydrate d'iodure.

CHAPITRE III.

Action de l'acide hypovanadique sur les acides oxygénés.

I. — Acides minéraux.

L'acide hypovanadique se combine à tous les acides oxygénés pour donner les sels correspondants. J'en ai préparé une grande quantité en partant de l'hydrate $V^2O^4, 2H^2O$; j'ai obtenu les autres en m'adressant à la liqueur bleue, au sein même de laquelle cet hydrate, comme nous l'avons vu, a pris naissance.

Dans ce qui va suivre, chaque fois que je m'en servirai, je désignerai simplement cette liqueur sous le nom de *liqueur bleue,* sans rappeler ni son origine, ni sa composition ([1]).

1. *Acide sulfureux.*

L'étude des sulfites de tétroxyde de vanadium, lorsque j'ai abordé la question, était entièrement à faire; un seul sulfite, en effet, avait été signalé par MM. J. Koppel et Behrendt ([2]). Ils l'obtenaient par l'action de l'anhydride sulfureux sur l'acide vanadique. C'était une poudre *brun foncé* (?) qui exposée à l'air finissait par perdre du SO^2 et à laquelle ils ont attribué la formule

$$3VO^2, 2SO^2, 4,5H^2O.$$

([1]) *Voir* p. 231 et 233.

([2]) *Ber.*, t. XXXIV, 1901, (III), p. 3929-3936.

Comme nous allons le voir, cette couleur brun foncé est tout à fait anormale; dans la série des sulfites, même dans celle plus nombreuse des sulfates, tous les sels appartenant à ces deux séries, sans aucune exception, ont des couleurs bleues ou légèrement verdâtres.

La préparation de l'acide hypovanadique m'a d'elle-même conduit à l'étude de ces sulfites.

Nous avons déjà vu que la liqueur dans laquelle prend naissance cet acide contient un sulfite en dissolution répondant à la formule (1)

$$V^2O^4, 2SO^2, nH^2O;$$

nous allons voir qu'il est très facile d'isoler un certain nombre de sulfites, tous parfaitement définis.

Revenons aux aiguilles soyeuses dont j'ai signalé précédemment l'apparition (2) et qui prennent naissance quand on met la matière, provenant de la calcination du vanadate d'ammoniaque, au contact d'une dissolution saturée d'anhydride sulfureux.

J'ai prélevé une certaine quantité de ces cristaux, mais comme ils restent mélangés de matière bleu foncé non attaquée, j'ai pris la précaution de les redissoudre dans la liqueur bleue, où ils avaient pris naissance, en chauffant cette liqueur au bain-marie vers 60° environ.

Quand toutes les aiguilles sont dissoutes, la liqueur est filtrée, mise à refroidir et ensuite placée dans un dessiccateur; après une nuit d'évaporation j'ai trouvé les parois et le fond du cristallisoir entièrement tapissés de cristaux *bleu clair*, que j'ai recueillis et séchés sur porcelaine dans une atmosphère de SO^2.

Leur formule est

$$2V^2O^4, 3SO^2, 10H^2O;$$

(1) *Voir* p. 231.
(2) *Voir* p. 230.

l'analyse a, en effet, donné les résultats suivants :

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
V^2O^4........	47,15	47,05	47,56
SO^2.........	27,28	28,13	27,08
H^2O.........	25,56	24,82	25,35
	99,99		

A la longue ce sulfite s'altère légèrement au contact de l'air humide, il devient vert foncé; au contraire, conservé dans une atmosphère de SO^2, ou sous une couche du liquide bleu, il conserve sa couleur bleue.

Si, au lieu d'opérer comme nous venons de le faire, nous ajoutons au liquide bleu un peu d'eau bouillie et que nous fassions passer dans tout le mélange, chauffé au bain-marie, un courant prolongé d'anhydride sulfureux, les aiguilles se dissolvent assez vite, et la liqueur filtrée et mise à évaporer dans le vide donne rapidement, à sa surface, une croûte cristalline bleue, qui est encore un nouveau sulfite, dont la composition répond à la formule

$$V^2O^4, 2SO^2, 6H^2O,$$

sulfite qui, lui aussi, est soluble dans l'eau. En voici l'analyse :

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
V^2O^4........	41,66	41,29	42,12
SO^2.........	32,00	31,84	32,18
H^2O.........	26,33	26,87	25,70
	99,99		

Nouveau sulfite par évaporation de la liqueur bleue elle-même. Cette évaporation se fait dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique et de la potasse.

A mesure que la liqueur se concentre elle devient verte

irupeuse et finit par abandonner une matière vert é, très friable, mais ne présentant aucun caractère de allisation.

lle est peu soluble dans l'eau froide, très rapidement aud. Elle contient

$$SO^2, V^2O^4 4.5 H^2O,$$

me le montre l'analyse :

	Calculé pour $SO^2V^2O^4, 4,5H^2O$.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
V^2O^4...	53,37	53,00	53,18
SO^2....	20,58	19,70	20,79
H^2O....	26,04	27,30	26,03
	99,99		

la même liqueur bleue primitive est évaporée encore le vide, mais seulement sur l'acide sulfurique, il e un moment où elle dépose de très petits cristaux ouleur bleu ciel, baignés dans une eau mère égalet bleue et qui est recueillie pour une nouvelle évapon. Ces cristaux sont séchés sur porcelaine, dans une osphère d'anhydride sulfureux.

uand ils sont secs, ils constituent un sulfite analogue ulfite $V^2O^4, 2SO^2, 6H^2O$ trouvé précédemment, mais ucoup plus hydraté ; ils contiennent en effet 16^{mol} d'eau pondent par conséquent à la formule

$$V^2O^4, 2SO^2, 16H^2O,$$

i que le prouve l'analyse :

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
V^2O^4...	28,52	27,70	28,12
SO^2....	22,00	21,90	22,43
H^2O ...	49,48	50,40	49,45
	100,00		

Les eaux mères, évaporées à leur tour au-dessus de l'acide sulfurique, déposent à la longue de nouveaux cristaux bleus semblables aux précédents, n'en différant que par le nombre de molécules d'eau.

Ils contiennent, en effet,

$$V^2O^4, 2SO^2, 8H^2O,$$

comme l'indiquent les nombres suivants :

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
V^2O^4...	37,90	37,66	37,10
SO^2....	29,22	29,00	28,93
H^2O....	32,88	33,33	33,96
	100,00		

Enfin il existe encore un dernier mode de préparation, c'est peut-être d'ailleurs le plus facile; il consiste à saturer, par l'hydrate d'acide hypovanadique, une solution concentrée et chaude de gaz sulfureux; la liqueur est bleue; par refroidissement et évaporation lente, elle dépose, au bout de quelques jours, de petits cristaux bleus, qui ont la même composition que les sulfites décrits plus haut, de formule générale

$$V^2O^4, 2SO^2, nH^2O.$$

En résumé, par ces différents moyens, j'ai pu préparer les sulfites suivants :

$$V^2O^4, SO^2, 4,5H^2O,$$
$$V^2O^4, 2SO^2, 6H^2O,$$
$$V^2O^4, 2SO^2, 8H^2O,$$
$$V^2O^4, 2SO^2, 16H^2O,$$
$$V^2O^4, 2SO^2, nH^2O,$$
$$2V^2O^4, 3SO^2, 10H^2O.$$

2. *Acide sélénieux.*

Les combinaisons de l'acide sélénieux avec l'acide hypovanadique n'ont pas été étudiées, j'ai donc essayé de les obtenir. Après plusieurs échecs et tâtonnements, j'ai pu cependant isoler un sélénite; mais, comme on va le voir, sa préparation est assez difficile.

Je constatai d'abord qu'une dissolution d'acide sélénieux dissolvait assez facilement l'hydrate $V^2O^4, 2H^2O$; cette dissolution était même accompagnée d'un assez fort dégagement de chaleur; sa couleur était bleue.

En concentrant la liqueur, elle devint brunâtre. En poursuivant l'évaporation, tout se transforma en une masse gélatineuse. Reprise par une nouvelle dissolution l'acide sélénieux, cette masse gélatineuse y était en partie oluble, en donnant une liqueur bleu verdâtre.

Cette liqueur filtrée était mise à évaporer dans le vide. Au bout d'un mois, elle était en partie évaporée, et tout e fond du vase était tapissé de très petits cristaux microcopiques, faiblement colorés en bleu et noyés au milieu l'une masse gommeuse bleuâtre.

Soigneusement séparés, lavés rapidement et séchés vec soin, ces cristaux constituent un sélénite de téroxyde de vanadium, répondant à la formule

$$V^2O^4, 2SeO^2, 4H^2O:$$

		Trouvé.	
	Calculé.	I.	II.
V^2O^4....	36,08	35,93	36,12
SeO^2....	48,26	49	48,56
H^2O.....	15,65	15,07	15,32
	99,99		

oluble dans l'eau en donnant une dissolution bleue.

3. *Acide sulfurique.*

Les combinaisons formées par l'acide hypovanadique avec l'acide sulfurique sont nombreuses et jusqu'ici il n'a pas été signalé moins de quatorze sulfates; les divers auteurs qui se sont occupés de leur étude ont trouvé chacun des résultats différents.

La première étude vraiment un peu sérieuse et systématique qui fut faite sur cette série de sels est due à Gerland [1] et Crown [2].

Ils préparaient les sulfates en dissolvant de l'acide vanadique dans l'acide sulfurique concentré, en réduisant par le gaz sulfureux et en évaporant au bain-marie.

Le trisulfate obtenu par ce procédé, traité par l'alcool absolu, se transformait en bisulfate. Voici d'ailleurs la composition des différents sulfates signalés par ces auteurs.

Bisulfates :

$$V^2O^4, 2SO^3,$$
$$V^2O^4, 2SO^3, \ 4H^2O,$$
$$V^2O^4, 2SO^3, \ 7H^2O,$$
$$V^2O^4, 2SO^3, 10H^2O.$$

Trisulfates :

$$V^2O^4, 3SO^3, \ 3H^2O,$$
$$V^2O^4, 3SO^3, \ 4H^2O,$$
$$V^2O^4, 3SO^3, \ 6H^2O,$$
$$V^2O^4, 3SO^3, 15H^2O.$$

Malheureusement Crown et Gerland n'ont obtenu la plupart de ces sulfates qu'à l'état de masses gommeuses ou de poudres déliquescentes.

Depuis, l'étude en a été reprise par MM. Koppel et

(1) GERLAND, *Ber.*, t. IX, 1876, p. 869-875.
(2) CROWN, *Chem. Soc.*, t. XXX, 1876, p. 457.

C. Behrendt [1]; ils les préparaient d'une façon analogue en faisant évaporer les solutions réduites par SO^2, à des températures plus ou moins hautes.

Plus heureux que Crown et Gerland, ils ont pu obtenir ces différents sulfates en poudres microcristallines.

J'ai pu moi-même, en suivant un mode de préparation tout à fait différent, obtenir un certain nombre de sulfates nouveaux très bien définis et surtout très bien cristallisés.

La matière première employée dans toutes ces préparations est soit l'hydrate d'acide hypovanadique, soit la liqueur bleue, soit encore un des sulfites précédents.

Voici d'ailleurs les diverses expériences qui m'ont conduit à ces sels :

1° *Sulfate neutre*. — Je l'ai obtenu en dissolvant, dans une quantité déterminée d'acide sulfurique, la quantité équivalente d'acide hypovanadique et en évaporant très lentement la liqueur; la température ne dépassait guère 50° à 60°.

Quand elle était suffisamment concentrée, elle déposait par refroidissement de très beaux cristaux prismatiques bleu foncé atteignant jusqu'à 1^{cm} de longueur.

Presque toujours ces cristaux étaient groupés autour d'un centre ou maclés. Ils attirent assez facilement l'humidité de l'air.

Ils correspondent à la formule

$$V^2O^4, SO^3, 3H^2O;$$

en effet, on a :

		Trouvé.	
	Calculé.	I.	II.
V^2O^4....	38,24	37,53	38,85
SO^3.....	36,86	37,00	36,21
H^2O....	24,89	25,47	24,94
	99,99		

[1] *Ber.*, 3e série, t. XXXIV, 1901, p. 3929; *Z. anarg. Chem.*, t. XXXV, 1903, p. 160.

Ce sulfate est très soluble dans l'eau, et sa dissolution conserve sa belle couleur bleue.

2° J'ai pu, par le même procédé, en opérant sur des quantités théoriquement calculées, obtenir le bisulfate

$$V^2O^4, 2SO^3, 5H^2O,$$

matière bleue, très claire, en poudre microcristalline.

3° Si maintenant, sans aucune précaution, nous dissolvons de l'hydrate d'acide hypovanadique dans deux dissolutions acides, l'une faiblement et l'autre en contenant un excès, nous obtenons deux liqueurs bleues très limpides. Elles sont d'abord évaporées lentement à feu très doux jusqu'à consistance sirupeuse, puis après refroidissement placées dans le vide.

Au bout de quelques jours, elles déposent l'une et l'autre des poudres microcristallines de couleur bleu clair, la seconde, provenant de l'excès d'acide, étant encore plus claire que la première.

Ces poudres sont retirées des eaux mères et mises à sécher, sur de la porcelaine dégourdie, à l'abri de l'humidité de l'air et au-dessus de l'acide sulfurique et de la potasse.

Quand elles sont sèches, elles conservent leur belle couleur bleue et constituent, comme le montrent les analyses ci-dessous, deux sulfates répondant respectivement aux formules

$$V^2O^4, 4,5SO^3, 11H^2O$$

et

$$V^2O^4, 5SO^3, 12H^2O :$$

		Trouvé.	
	Calculé.	I.	II.
V^2O^4...	22,93	22,90	23,09
SO^3....	49,72	49,87	49,14
H^2O ...	27,35	27,23	27,76
	100,00		

4° La seconde analyse a donné :

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
V^2O^4....	21,22	20,81	21,67
SO^3.....	51,15	51,07	52,00
H^2O.....	27,62	28,11	26,33
	99,99		

Ces deux sulfates sont très solubles dans l'eau froide. Ils sont très avides d'eau et, malgré toutes les précautions prises, ils tombent rapidement en déliquescence, en formant des liquides sirupeux bleus.

Comme on le voit par ces divers exemples, la composition du produit définitif dépend des quantités d'hydrate et d'acide sulfurique mis en présence.

5° J'ai pu obtenir encore un nouveau sulfate en partant directement de la liqueur bleue.

150$^{cm^3}$ environ de cette liqueur sont mis à bouillir avec quelques gouttes d'acide sulfurique; à mesure que l'ébullition se prolonge, la liqueur devient d'un bleu plus foncé dès qu'elle commence à dégager les premières fumées blanches d'acide sulfurique, et après refroidissement elle est portée dans le vide.

Au bout de quelques jours, elle est évaporée en partie et tout le fond du cristallisoir est tapissé d'une couche épaisse de très beaux cristaux de couleur bleu d'azur et d'ailleurs très difficiles à arracher.

Ce sel, une fois sec, conserve sa belle couleur bleue rappelant étrangement la couleur de la dissolution dans laquelle il a pris naissance et ressemblant beaucoup au sulfate de cuivre.

Il est représenté par la formule

$$V^2O^4, 2,5SO^3, 9H^2O.$$

En voici l'analyse :

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
V^2O^4......	31	31,17	31,43
SO^3.......	37,53	38,49	37,87
H^2O.......	31,46	30,33	30,70
	99,99		

Ce sulfate est facilement soluble dans l'eau froide, il se dissout très vite dans l'eau bouillante. Soumis à l'action de la chaleur il devient d'abord bleu très clair, en perdant de l'eau. A température plus élevée, il abandonne son acide sulfurique et, au rouge, il se transforme en V^2O^5.

6° En partant du sulfite qui se dépose dans la liqueur bleue et qui a pour formule, comme nous l'avons vu, $2V^2O^4, 3SO^2, 10H^2O$, j'ai pu obtenir encore un autre sulfate.

Ce sulfite, qui est très soluble dans l'eau pure, l'est également dans l'eau additionnée d'acide sulfurique. J'en dissous d'abord une certaine quantité dans de l'eau faiblement acidulée et j'évapore la liqueur sur feu doux jusqu'à consistance sirupeuse. Elle est ensuite placée dans le vide.

Au bout de 8 jours elle dépose en grande abondance de beaux cristaux de couleur bleu turquoise qui à l'analyse ont fourni les chiffres suivants :

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
V^2O^4.....	28,03	27,91	28,32
SO^3......	41,07	40,59	40,95
H^2O......	30,90	31,50	30,73
	100,00		

qui permettent de leur attribuer la formule

$$V^2O^4, 3SO^3, 10H^2O.$$

Ces cristaux sont très stables et se conservent bien

sans subir d'altération. Ils sont eux aussi très solubles dans l'eau et se décomposent sous l'action de la chaleur.

7° En opérant comme précédemment, avec le même sulfite, mais en présence d'un grand excès d'acide sulfurique, j'ai obtenu un dernier sulfate de couleur bleu vert, très bien cristallisé également, stable, et ne semblant pas s'altérer sensiblement.

Ce sulfate répond à la formule

$$V^2O^4, 3,5SO^3, 10H^2O.$$

Voici les résultats de l'analyse :

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
V^2O^4......	26,12	26,25	25,71
SO^3.......	44,61	44,43	44,72
H^2O.......	29,26	29,31	29,57
	99,99		

Il est très soluble dans l'eau et décomposable par la chaleur.

Comme on le voit, tous ces sulfates se préparent avec une facilité extrême, et en aussi grande quantité qu'on le désire. Ils sont tous très bien cristallisés et constituent un groupe homogène. Par le Tableau récapitulatif ci-dessous il sera facile de constater qu'ils ont tous une couleur variant du bleu intense au bleu très clair, et que les plus colorés sont ceux qui contiennent le moins d'acide sulfurique. Enfin les molécules d'eau de cristallisation augmentent en même temps que la quantité d'acide sulfurique.

$V^2O^4, SO^3, 3H^2O$......	bleu très intense
$V^2O^4, 2SO^3, 5H^2O$....	bleu intense
$V^2O^4, 2,5SO^3, 9H^2O$..	bleu d'azur
$V^2O^4, 3SO^3, 10H^2O$....	bleu turquoise
$V^2O^4, 3,5SO^3, 10H^2O$..	bleu vert
$V^2O^4, 4,5SO^3, 11H^2O$..	bleu clair
$V^2O^4, 5SO^3, 12H^2O$....	bleu très clair.

4. *Acide sélénique.*

Jusqu'ici rien encore n'a été fait au point de vue des combinaisons de l'acide sélénique avec l'acide hypovanadique; il faut dire que, jusqu'à ces dernières années, l'acide sélénique était difficile à obtenir, mais la préparation très simple qu'en a donnée M. Metzner (¹) permet d'en obtenir de grandes quantités.

Toutefois je dois dire que les séléniates sont beaucoup plus difficiles à obtenir que les sulfates; j'ai pu cependant en obtenir deux bien définis.

L'hydrate d'acide hypovanadique est facilement soluble dans les solutions plus ou moins étendues d'acide sélénique.

La liqueur prend une belle couleur bleue. Après 15 jours d'évaporation dans le vide, elle dépose une poudre microcristalline qui, desséchée, est de couleur bleu clair.

Elle attire l'humidité et tombe à la longue en déliquescence.

Elle contient

$$V^2O^4, 3,5\,SeO^3, 7H^2O,$$

comme le montre l'analyse :

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
V^2O^4......	22,53	22,40	23,04
SeO^3......	60,35	59,12	60,41
H^2O.......	17,12	18,48	16,54
	100,00		

En opérant de la même façon, mais en présence d'un

(¹) METZNER, *Composés du sélénium et du tellure*, 1898, p. 7.

excès d'acide sélénique, il se dépose encore un deuxième séléniate, mais beaucoup plus difficilement; ce n'est qu'après un mois de séjour dans le vide qu'il commence à se former.

C'est encore un sel bleu, plus clair que le précédent, mais aussi plus avide d'eau, et qui tombe très rapidement en déliquescence, s'il est conservé sans précaution. Comme le montre l'analyse, il est plus riche en acide sélénique que le précédent.

Il a pour formule

$$V^2O^4, 5SeO^3, 10H^2O,$$

ayant donné à l'analyse les nombres :

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
V^2O^4......	16,92	16,70	17,15
SeO^3......	64,72	64,90	64,21
H^2O.......	18,35	18,39	18,63
	99,99		

Comme on le voit, ces deux séléniates ne diffèrent des deux sulfates suivants :

$$\left.\begin{matrix} V^2O^4, 3,5SO^3, 10H^2O \\ V^2O^4, 3,5SeO^3, 7H^2O \end{matrix}\right\} \text{ et } \left\{\begin{matrix} V^2O^4, 5SO^3, 12H^2O \\ V^2O^4, 5SeO^3, 10H^2O \end{matrix}\right.$$

que par le nombre des molécules d'eau.

Au point de vue de leurs propriétés ils ne présentent absolument rien de particulier.

5. *Acide azotique.*

Quand on fait agir de l'acide azotique plus ou moins concentré sur de l'hydrate d'acide hypovanadique, il s'y

dissout rapidement en donnant d'abord une solution bleue; mais si l'on chauffe doucement cette liqueur, ou si on l'évapore dans le vide, elle ne tarde pas à se décolorer; puis l'acide hypovanadique s'oxyde lentement pour se transformer enfin en un hydrate d'acide vanadique qui se précipite en gros flocons rouge brique au sein de la liqueur.

En évaporant complètement, en faisant sécher cet acide et en le calcinant dans un creuset de platine, on obtient alors l'acide vanadique anhydre. C'est, comme je l'ai déjà signalé, un moyen très commode et que j'ai souvent employé pour doser l'acide hypovanadique.

Ne pouvant, par ce procédé, obtenir d'azotates d'acide hypovanadique, j'ai pensé qu'en partant des azotates alcalins il serait peut-être possible d'arriver à un résultat.

Je constatai d'abord que l'hydrate de tétroxyde se dissolvait bien dans les solutions concentrées d'azotates alcalins, mais jusqu'ici je n'ai jamais pu arriver jusqu'à l'azotate cherché, les solutions étant décomposées bien avant que n'apparaisse aucune trace de cristaux.

Malgré tout, je n'ai pas abandonné la question et, tout en paraissant au premier abord délicate à résoudre, je ne désespère pas de la réaliser un jour.

6. *Acide azoteux.*

En revanche et contrairement à ce qu'on aurait pu supposer, l'acide azoteux donne, relativement avec facilité, des combinaisons doubles avec l'acide hypovanadique.

Directement ces combinaisons sont très difficiles à obtenir, mais il n'en est plus ainsi si l'on s'adresse aux azotites eux-mêmes.

J'ai pu en effet, avec les azotites de potasse, de soude et d'ammoniaque, en préparer un certain nombre.

Il est bon de noter dès maintenant une particularité intéressante relative à ces sels doubles.

Contrairement à tous les autres obtenus au cours de ces recherches, ceux-ci abandonnent les couleurs bleue et verte, que nous avons été habitués à rencontrer jusqu'ici, et que nous retrouverons encore par la suite.

Ces azotites au contraire sont incolores ou légèrement jaunâtres. Ils sont très solubles dans l'eau, en donnant des dissolutions également incolores, ou très faiblement colorées en jaune.

Mais, propriété tout à fait curieuse, si aux dissolutions de ces azotites on ajoute quelques gouttes d'un acide, acide sulfurique par exemple, elles se décomposent aussitôt en dégageant des torrents de vapeurs rutilantes, en même temps qu'elles prennent immédiatement la couleur bleue, dont nous avons si souvent parlé.

1° *Azotite double de potasse et d'acide hypovanadique.* — J'ai pu le préparer en dissolvant de l'hydrate de tétroxyde dans une dissolution très légèrement chauffée d'azotite de potasse.

La dissolution est incolore et légèrement laiteuse; une nouvelle quantité d'azotite la rend limpide.

Elle est alors évaporée le plus rapidement possible dans le vide sur de la chaux vive; malgré tout, ce n'est qu'au bout d'un mois qu'elle dépose dans le fond du cristallisoir de petits cristaux incolores.

Après avoir décanté le liquide qui les surmonte, ils sont mis à sécher sur de la porcelaine dégourdie, toujours en présence de chaux vive.

Une fois secs, ils sont constitués par de petits prismes hexagonaux très réguliers répondant à la formule

$$2Az^2O^3, K^2O, V^2O^4, 4H\ O,$$

c'est-à-dire

$$(Az^2O^3, K^2O)\ (Az^2O^3, V^2O^4),\ 4H^2O.$$

En voici l'analyse :

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
V^2O^4........	34,29	33,92	34,43
Az^2O^3.......	31,40	32,00	31,93
K^2O.........	19,43	18,77	19,03
H^2O.........	14,87	»	»
	99,99		

Cet azotite est relativement stable, c'est le plus facile à obtenir.

2° *Azotite double d'ammoniaque et de* V^2O^4. — Il se prépare d'une façon analogue au précédent, mais l'hydrate de tétroxyde ne se dissout pas immédiatement dans la dissolution d'azotite ammoniacal.

C'est seulement au bout de quelques jours que la dissolution est complète ; elle est incolore.

Mise à évaporer, elle dépose des cristaux prismatiques analogues aux précédents, mais légèrement jaunâtres.

Ils ont pour formule

$$2Az^2O^3, (AzH^4)^2O, V^2O^4, 6H^2O,$$

qu'on peut encore écrire

$$[Az^2O^3, (AzH^4)^2O][Az^2O^3, V^2O^4], 6H^2O.$$

L'analyse a en effet donné :

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
V^2O^4........	34,73	34,01	34,58
$(AzH^4)^2O$...	10,88	11,02	10,26
Az^2O^3.......	31,79	30,92	31,53
H^2O.........	22,59	»	»
	99,99		

Ce sel est très instable. Quand on le chauffe il se décompose rapidement en donnant des vapeurs rutilantes.

ind on le laisse tomber dans le fond d'un tube légè-
t chauffé, il déflagre violemment avec flamme.
ind on le projette dans l'eau il s'y dissout en pro-
it un bruit analogue à celui que fait l'anhydride
horique dans les mêmes conditions.
acides le décomposent énergiquement.
Azotite double de soude et de V^2O^4. — Cet azotite
s instable et difficile à obtenir cristallisé.
opérant comme précédemment, la solution, après un
éjour dans le vide, dépose une matière blanche non
lisée mais cependant homogène et, comme le mon-
es analyses ci-dessous, de composition relativement
nte.
te matière exposée à l'air s'altère très rapidement et
ore jusqu'à devenir verdâtre.
est très facilement décomposée par la chaleur.

Analyse :

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
V^2O^4........	40,00	37,20	41,28
Na^2O........	14,90	16,28	13,12
Az^2O^3.......	36,53	39,51	37,28
H^2O.........	»	»	»

7. *Acide phosphorique.*

combinaisons correspondantes à cet acide n'ont été
es par aucun auteur, il était donc intéressant de
si elles étaient possibles ; elles existent non seu-
t, mais elles sont encore très faciles à obtenir.
ir elles, j'ai encore suivi le même mode opératoire,
-dire dissolution dans l'acide phosphorique étendu
ydrate d'acide hypovanadique.
te solubilité se fait avec facilité et m'a permis d'ob-
deux phosphates, bien définis et parfaitement cris-
s.

Les dissolutions de $V^2O^4, 2H^2O$ dans l'acide phosphorique sont bleues. J'ai fait deux de ces dissolutions, l'une en présence d'une faible quantité d'acide et l'autre en présence d'un excès.

Mises à évaporer dans le vide, la moins riche en acide dépose des cristaux bleu très clair. Ils sont groupés en rayonnement autour d'un centre commun et répondent à la formule

$$V^2O^4, 2P^2O^5, 6H^2O,$$

ainsi que le prouve l'analyse suivante :

		Trouvé.	
	Calculé.	I.	II.
V^2O^4........	29,74	30,38	29,41
P^2O^5........	50,90	50,27	51,03
H^2O.........	19,35	19,35	19,56
	99,99		

Ceux qui se déposent de la solution plus riche en acide phosphorique sont également bleus, mais beaucoup plus beaux que les précédents ; ils se présentent sous la forme de grandes aiguilles allongées partant aussi d'un centre commun.

Leur constitution correspond à

$$V^2O^4, 3P^2O^5, 10H^2O.$$

En voici l'analyse :

		Trouvé.	
	Calculé.	I.	II.
V^2O^4.......	21,50	21,30	22,30
P^2O^5.......	55,18	55,21	54,98
H^2O........	23,32	23,49	22,72
	100,00		

Ces deux phosphates sont très avides d'eau ; aussi, malgré les précautions prises, il est difficile de les conserver intacts, ils deviennent très rapidement déliquescents.

8. *Acide arsénique.*

Une solution concentrée et chaude d'acide arsénique dissout très bien l'hydrate d'acide hypovanadique en donnant une liqueur bleue, qui est d'autant plus foncée qu'il y a plus d'hydrate dissous.

Mise à évaporer, elle dépose au bout de 2 ou 3 jours une matière verte boueuse au milieu de laquelle se trouvent disséminés de petits cristaux bleus.

On débarrasse assez facilement les cristaux de cette matière gommeuse et gélatineuse par deux ou trois lavages rapides avec de l'eau dans laquelle est dissous un peu d'acide arsénique.

On obtient alors après séchage une belle matière bleue cristalline présentant la composition

$$V^2O^4, 3As^2O^5, 6H^2O.$$

On a en effet :

		Trouvé.	
	Calculé.	I.	II.
V^2O^4........	17,22	17,53	18,22
As^2O^5.......	71,57	71,20	70,96
H^2O.........	11,20	11,27	10,80
	99,99		

Au contact de l'air ces cristaux deviennent assez rapidement verts.

Action de quelques acides organiques sur l'acide hypovanadique.

L'hydrate de tétroxyde de vanadium peut également se combiner avec certains acides organiques pour donner des sels bien définis.

J'ai essayé ces combinaisons avec quelques-uns d'entre eux ; voici les résultats que j'ai obtenus.

1. *Acide formique.*

L'acide hypovanadique hydraté est très soluble dans l'acide formique, en donnant une liqueur très limpide et d'un beau bleu d'azur.

Cette liqueur, par évaporation, dépose de petits cristaux microscopiques. Débarrassés de l'eau mère qui les imprègne et séchés soigneusement, ils se présentent avec une belle couleur bleu d'azur.

Ils sont très solubles dans l'eau, même à froid, bien moins solubles dans l'alcool.

Ils ont pour formule

$$(CHO^2)^2, V^2O^4, 2H^2O,$$

ainsi que le montre l'analyse :

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
V^2O^4......	56,84	56,38	55,98
CHO^2.....	30,82	29,28	30,02
H^2O.......	12,34	14,34	13,99
	100,00		

2. *Acide acétique.*

J'ai, avec cet acide, obtenu un résultat analogue au précédent. L'hydrate est très soluble dans cet acide étendu et sa dissolution est toujours de couleur bleu d'azur; en revanche, il est presque insoluble dans l'acide acétique concentré et donne à son contact un précipité vert sale.

Mise à évaporer, la dissolution bleue dépose une matière cristalline qui, une fois sèche, a l'aspect d'une poudre très ténue, de couleur bleu verdâtre; sa composition est représentée par

$$(C^2H^3O^2)^2, V^2O^4, 5H^2O.$$

Analyse.

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
V^2O^4......	31,55	31,90	32,00
$C^2H^3O^2$....	44,38	43,12	44,13
H^2O.......	24,06	24,98	23,87
	99,99		

Cet acétate est très peu soluble dans l'eau.

3. *Acide oxalique.*

L'acide oxalique, lui aussi, se combine avec une extrême facilité à l'acide hypovanadique, avec lequel il donne une dissolution bleu verdâtre.

Mise à évaporer dans le vide, cette dissolution dépose rapidement de beaux prismes allongés pouvant atteindre plusieurs centimètres de longueur. Ils sont également de couleur bleu verdâtre. Ils portent sur leurs faces des stries parallèles et très fines.

L'analyse permet de leur attribuer la formule

$$(C^2O^4)^3, V^2O^4, 7H^2O.$$

Analyse.

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
V^2O^4......	29,85	29,12	29,41
C^2O^4......	47,48	48,10	47,07
H^2O.......	22,66	22,78	23,52
	99,99		

Un grand nombre d'autres acides organiques peuvent encore se combiner avec l'hydrate $V^2O^4, 2H^2O$.

C'est ainsi que l'acide malonique

$$CO^2H - CH^2 - CO^2H$$

donne un malonate bleu clair, très bien cristallisé; l'acide succinique

$$CO^2H - CH^2 - CH^2 - CO^2H$$

un sel vert; l'acide salicylique

$$C^6H^4\begin{cases}CO^2H \\ OH\end{cases}$$

un sel bleu, etc.

CHAPITRE IV.

Étude de quelques sels doubles.

SULFITES DOUBLES ALCALINS.

L'hydrate d'acide hypovanadique possède la propriété de se combiner très facilement avec d'autres sels, pour donner des sels doubles.

Plusieurs de ces sels ont été entrevus et signalés, mais l'étude et la préparation d'un groupe homogène, tel que celui des métaux alcalins, par exemple, n'a pas encore été faite; seuls quelques sels isolés ayant été étudiés jusqu'ici.

C'est précisément une étude systématique des combinaisons de l'acide hypovanadique avec les bases alcalines, en présence de l'acide sulfureux, que j'ai entreprise et que je décris dans ce Chapitre. J'ai obtenu ainsi toute une série de corps nouveaux. Il serait facile de répéter cette étude sur un autre groupe de sels. C'est ce que je fais actuellement avec les sulfates.

Les recherches les plus récentes sur ces sulfites doubles sont celles de MM. Koppel et Behrendt; ils ont préparé quelques-uns de ces sels (1).

Ceux qu'ils ont obtenus provenaient de la réduction par

(1) *Ber.*, 3e série, t. XXXIV, 1901, p. 3929-3936; *Z. anorg. Chem.*, t. XXXV, 1903, p. 154-186.

un courant de gaz sulfureux d'un vanadate alcalin en solution ou suspension dans l'eau.

C'est ainsi qu'en faisant agir l'acide sulfureux sur une solution contenant molécules égales de vanadate d'ammoniaque et d'ammoniaque, et en évaporant ce mélange, tout en continuant l'action du gaz sulfureux, ils virent se déposer un précipité bleu, formé de tables microscopiques en rectangles allongés, qui n'était autre que le sulfite

$$(AzH^4)^2O, 2SO^2, 3VO^2 + H^2O.$$

Avec le potassium et le sodium, ils obtinrent par le même procédé les deux sels

$$K^2O, 2SO^2, VO^2 + 5,5H^2O$$

et

$$Na^2O, 2SO^2, VO^2 + 5H^2O.$$

Tous les sulfites que j'ai préparés ont été obtenus en partant soit de l'hydrate d'acide hypovanadique, soit de la dissolution bleue.

Je rappelle en passant que cette dissolution est celle d'un sulfite de V^2O^4 ayant pour formule

$$V^2O^4, 2SO^2, nH^2O.$$

Cet hydrate ou cette dissolution étaient dissous ou mélangés avec les bisulfites alcalins. Ces bisulfites étaient obtenus par la méthode habituelle, c'est-à-dire en décomposant, par un courant prolongé de gaz sulfureux, le carbonate tenu en suspension dans l'eau.

Le mélange des deux dissolutions était alors évaporé lentement sur feu doux ou dans le vide.

Voici les divers résultats obtenus avec chacun des métaux.

1. *Potassium.*

La liqueur bleue en présence du bisulfite de potasse donne très facilement naissance au sulfite double correspondant.

La liqueur, chauffée doucement, ne tarde pas à se troubler en perdant du gaz sulfureux. Avant même d'atteindre l'ébullition elle dépose, sur les parois et le fond du ballon, de petits cristaux bleus dont le nombre croît rapidement à mesure que l'évaporation s'accentue.

Le liquide restant est décanté et mis à refroidir lentement dans une atmosphère desséchante. Au bout de 24 heures, il dépose une couche de cristaux beaucoup plus gros que les précédents, mais ayant exactement, comme on pourra le voir par l'analyse, la même composition.

Si l'on opère à l'ébullition, la formation du sulfite est plus rapide, mais aussi plus tumultueuse. Elle rappelle celle qui accompagne la formation de l'hydrate rose d'acide hypovanadique; les soubresauts violents que subit le ballon en amènent souvent la rupture.

Après le dépôt du sel qui est bleu, la liqueur prend alors une belle teinte verte. Cependant on peut la faire bouillir à nouveau et elle produit encore une nouvelle quantité de cristaux, un peu plus difficilement cependant. Ces cristaux ont même composition que les autres.

Ils sont constitués par une combinaison répondant à la formule

$$4SO^2, 3V^2O^4, K^2O, 5H^2O,$$

qu'on peut écrire

$$3(SO^2V^2O^4)(SO^2K^2O), 5H^2O :$$

L'analyse m'a, en effet, donné :

		Trouvé.	
	Calculé.	Petits cristaux.	Gros cristaux.
V^2O^4.....	53,09	52,90	53,00
SO^2......	27,29	27,10	27,00
K^2O.....	10,03	10,09	10,66
H^2O.....	9,59	9,90	9,34
	100,00		

Ce sulfite est lentement soluble à froid, plus rapidement à l'ébullition.

Au bout de quelques semaines ce sel perd sa belle couleur bleue pour devenir vert.

J'ai pu obtenir deux autres composés du même métal en opérant différemment.

Je m'adresse encore au bisulfite de potasse dans lequel je dissous l'hydrate $V^2O^4, 2H^2O$. Cette solubilité, d'ailleurs, n'est pas complète ; pour l'achever il suffit de faire passer dans la liqueur un courant de gaz sulfureux ; dans ces conditions, au bout de quelques minutes tout est dissous et la liqueur est bleue.

Chauffée lentement, elle dégage d'abord de l'anhydride sulfureux, puis de très petits cristaux bleus apparaissent et recouvrent les parois et le fond du ballon.

En continuant à chauffer, la croûte cristalline augmente assez rapidement, mais les soubresauts violents qui se produisent interrompent forcément l'opération.

Par refroidissement et après 24 heures de repos, j'ai trouvé, dans le fond du ballon et sur les parois, un premier dépôt très abondant de cristaux grenus de couleur bleu clair et, au-dessus d'eux, une couche d'autres cristaux beaucoup plus gros, mais de couleur bleu foncé.

Ces cristaux, beaucoup plus lourds que les petits, ont pu être séparés par simple décantation.

L'analyse m'a montré que j'avais affaire à deux sulfites de composition différente.

Les plus petits correspondent à

$$5SO^2, 3V^2O^4, 2K^2O, 5H^2O,$$

c'est-à-dire

$$3(SO^2V^2O^4), 2(SO^2K^2O), 5H^2O;$$

en effet, j'ai trouvé :

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
V^2O^4........	45,43	45,81	44,98
SO^2.........	29,10	29,27	30,03
K^2O.........	17,25	17,05	16,87
H^2O.........	8,21	7,87	8,12
	99,99		

Les plus gros renferment

$$3SO^2, 2V^2O^4, K^2O, 2H^2O,$$

qu'on peut écrire

$$2(SO^2V^2O^4), (SO^2K^2O), 2H^2O.$$

Voici le résultat de l'analyse :

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
V^2O^4........	50,76	49,96	50,83
SO^2.........	29,35	29,67	30,46
K^2O.........	14,38	13,98	13,05
H^2O	5,50	6,39	5,65
	99,99		

2. *Ammonium.*

La préparation du sel double d'ammonium par le premier procédé indiqué précédemment se fait moins facilement que pour le potassium.

En chauffant le mélange de bisulfite et de liqueur bleue, du gaz sulfureux s'échappe en même temps que la liqueur devient très foncée, presque noire.

Par ébullition, aucun dépôt ne se produit, mais après refroidissement il se forme dans le fond du ballon un dépôt verdâtre, au milieu duquel on aperçoit de beaux cristaux noirs, allongés et brillants.

Il est assez facile de les séparer du dépôt verdâtre par

un premier lavage rapide à l'eau distillée qui dissout en grande partie le dépôt sans toucher aux cristaux. On finit ensuite la séparation par un second lavage à l'alcool.

Ces cristaux ont une composition répondant à la formule

$$4SO^2, 3V^2O^4, (AzH^4)^2O, 4H^2O,$$

qui peut s'écrire

$$3(SO^2V^2O^4), SO^2(AzH^4)^2O, 4H^2O$$

et dont l'analyse m'a donné :

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
V^2O^4........	56,71	55,50	56,25
SO^2..........	29,15	28,74	29,43
Amm........	5,93	6,25	5,72
H^2O.........	8,20	9,50	8,59
	99,99		

Ces cristaux sont peu solubles dans l'eau.

En opérant encore comme précédemment avec l'hydrate $V^2O^4, 2H^2O$ en présence du bisulfite d'ammoniaque, j'ai pu obtenir un deuxième sel double de couleur bleu verdâtre, bien cristallisé également et ayant pour formule de constitution

$$V^2O^4, 4SO^2, 2(AzH^4)^2O, 2H^2O.$$

Analyse.

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
V^2O^4........	29,62	29,67	28,91
SO^2.........	45,50	45,66	45,72
$(AzH^4)^2O$ ...	18,48	18,66	18,70
H^2O	6,39	6,00	6,67
	99,99		

Enfin, il est possible d'obtenir un troisième sel, en

partant cette fois de l'hypovanadate d'ammoniaque, qu'on peut précipiter, par exemple, de la liqueur bleue.

Cet hypovanate est traité par l'eau bouillante et par un courant de gaz sulfureux en présence duquel il se dissout complètement.

La liqueur est bleu verdâtre; elle est concentrée par l'ébullition. Quand elle est suffisamment réduite, elle commence à déposer à chaud des cristaux dont le nombre va en augmentant par le refroidissement.

Ces cristaux sont également bleu verdâtre, mais ils s'altèrent rapidement en brunissant.

Ils ont pour formule

$$7SO^2, 5V^2O^4, 2[(AzH^4)^2O], 16H^2O$$

ou mieux

$$5(SO^2V^2O^4), 2[SO^2(AzH^4)^2O], 16H^2O;$$

l'analyse m'a donné en effet :

		Trouvé.	
	Calculé.	I.	II.
V^2O^4	49,82	49,66	49,17
SO^2	26,74	26,66	26,28
$(AzH^4)^2O$ ..	6,22	6,20	6,15
H^2O........	17,22	17,47	18,40
	100,00		

3. *Rubidium.*

Par ébullition, la formation du sulfite double est difficile; mais, au contraire, par évaporation dans le vide, après concentration de la liqueur sur feu doux, elle se réalise très bien.

Au bout de quelques jours, le fond du cristallisoir est tapissé de fines aiguilles fragiles, disposées par rayonnement autour d'un point central ou formant de petites houppes.

Le liquide qui les surmonte est décanté, et elles sont mises à sécher entre des feuilles de papier buvard.

Quand elles sont sèches, elles se présentent sous l'aspect d'une poudre cristalline, gris bleu, dont la composition est donnée par la formule

$$3SO^2, V^2O^4, 2Rb^2O, 2H^2O$$

ou, en mettant en évidence les combinaisons des deux sulfites,

$$(SO^2V^2O^4), 2(SO^2Rb^2O), 2H^2O;$$

l'analyse m'a, en effet, donné les chiffres :

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
V^2O^4	21,67	21,90	21,45
SO^2	25,06	24,66	25,83
Rb^2O	48,57	49,12	47,71
H^2O	4,07	4,31	5,00
	100,00		

Ce sel s'altère assez rapidement au contact de l'air.

Par ébullition, le mélange de sulfite de rubidium et l'hydrate $V^2O^4, 2H^2O$ ne tarde pas à se troubler.

Il dépose, au bout d'un certain temps et au milieu de violents soubresauts, des cristaux bleu d'azur, très brillants, à reflets moirés.

Ces cristaux constituent un second sulfite double de rubidium et de V^2O^4, ainsi que le montre l'analyse suivante :

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
V^2O^4	42,45	42,90	41,87
SO^2	24,55	24,02	24,65
Rb^2O	23,78	24,61	23,18
H^2O	9,22	8,47	10,27
	100,00		

analyse qui permet de leur attribuer la formule

$$3SO^2, 2V^2O^4, Rb^2O, 4H^2O,$$

qu'on peut écrire

$$2(SO^2V^2O^4), (SO^2Rb^2O), 4H^2O.$$

4. *Cæsium.*

Le sel double de cæsium et de tétroxyde de vanadium se prépare exactement de la même façon que celui de rubidium.

Les cristaux eux-mêmes se présentent sous le même aspect et pareillement groupés. Ils sont de couleur gris bleu.

Leur composition correspond à

$$4SO^2, V^2O^4, 3Cs^2O, 8H^2O$$

ou, ce qui revient au même, à

$$(SO^2V^2O^4), 3(SO^2Cs^2O), 8H^2O;$$

l'analyse m'a donné comme résultat :

		Trouvé.	
	Calculé.	I.	II.
V^2O^4.......	11,75	11,12	12,42
SO^2........	18,13	18,58	18,20
Cs^2O.......	59,93	60,02	58,41
H^2O........	10,19	10,26	10,97
	100,00		

5. *Thallium.*

Le sulfite double correspondant est un de ceux que j'ai pu obtenir le plus facilement.

Il suffit de chauffer à peine le mélange de sulfite de thallium et de liqueur bleue pour que, aussitôt, appa-

raissent dans le fond du ballon de petits cristaux très brillants.

L'ébullition est tumultueuse et excessivement violente; elle produit des soubresauts considérables, et il faut prendre des précautions spéciales pour éviter la projection du liquide bouillant.

Ces cristaux sont de couleur bleu vert, très brillants, à reflets moirés.

Ils sont représentés par la formule

$$4SO^2, 3V^2O^4, Tl^2O, 8H^2O$$

qui, développée, s'écrit

$$3(SO^2V^2O^4), (SO^2Tl^2O), 8H^2O;$$

en voici l'analyse :

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
V^2O^4......	32,07	31,95	32,04
SO^2.......	37,67	37,82	37,83
Tl^2O......	19,37	19,18	19,30
H^2O	10,89	11,05	10,81
	100,00		

Enfin, par évaporation dans le vide du sulfite de thallium, dans lequel est dissous l'hydrate $V^2O^4, 2H^2O$, j'ai pu obtenir encore, après quelques jours, un très joli sel de couleur vert émeraude.

Il est constitué par de larges et belles paillettes brillantes ayant exactement l'aspect des paillettes d'acide borique.

La constitution de sa molécule est représentée par la formule brute

$$3SO^2, V^2O^4, 2Tl^2O, 4H^2O,$$

qui peut s'écrire

$$(SO^2V^2O^4), 2(SO^2Tl^2O), 4H^2O,$$

ainsi que le prouve l'analyse :

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
V^2O^4.......	13,03	13,58	12,94
SO^2........	15,07	15,42	15,54
Tl^2O.......	66,24	65,17	65,21
H^2O	5,65	5,83	6,30
	99,99		

6. *Sodium.*

Avec le sodium, l'évaporation dans le vide des deux sulfites ne donne rien ; c'est à l'ébullition qu'il faut avoir recours pour obtenir un résultat. L'opération est longue, et il faut concentrer énormément la liqueur pour voir apparaître, par refroidissement, au milieu d'un précipité verdâtre, quelques cristaux noirs isolés.

En ajoutant une nouvelle quantité de liqueur bleue, cristaux et précipité se redissolvent.

La liqueur est alors mise à évaporer jusqu'à consistance sirupeuse.

Après 24 heures de repos, on trouve encore, au milieu d'un dépôt verdâtre, un grand nombre de très beaux cristaux noirs, brillants, et qu'il est facile de séparer du dépôt vert, comme nous avons eu l'occasion de le faire pour le sel d'ammonium.

La composition de ces cristaux noirs est représentée par la formule

$$6SO^2, 5V^2O^4, Na^2O, 2H^2O,$$

ou, ce qui revient au même,

$$5(SO^2V^2O^4)(SO^2Na^2O), 2H^2O.$$

Analyse.

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
V^2O^4.......	63,26	62,92	63,46
SO^2........	29,26	30,00	29,28
Na^2O.......	4,72	4,92	4,81
H^2O........	2,76	2,16	2,45
	100,00		

Ces cristaux sont insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau bouillante.

Ici encore il est facile d'obtenir un deuxième sulfite, en partant de l'hydrate $V^2O^4, 2H^2O$.

Mais le sel qui prend naissance a un tout autre aspect que le précédent; il est cristallisé, mais, au lieu d'être noir, il est vert clair.

L'analyse le représente par la formule

$$3SO^2, 2V^2O^4, Na^2O, 4H^2O,$$

c'est-à-dire par

$$2(SO^2V^2O^4)(SO^2Na^2O), 4H^2O.$$

Analyse.

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
V^2O^4.......	50,45	49,85	50,86
SO^2........	29,17	29,72	30,13
Na^2O	9,44	8,96	9,16
H^2O........	10,94	11,47	9,85
	100,00		

Légèrement soluble dans l'eau froide.

7. *Lithium.*

Le sulfite double de lithium est un des plus difficiles à obtenir.

L'ébullition, même prolongée, du mélange de sulfite et de liqueur bleue ne donne rien.

Dans le vide, au contraire, au bout d'une quinzaine de jours, il se forme, au fond du cristallisoir, une croûte microcristalline bleu clair, qu'il faut avoir soin de recueillir avant que la liqueur soit trop évaporée.

En effet, si l'on pousse trop loin cette évaporation, on ne tarde pas à voir apparaître, de place en place, des champignons blancs, qui rapidement envahissent tout le cristallisoir. Ils sont constitués par un mélange de lithine et de sulfite de lithine impur.

Les cristaux, en revanche, ont la composition suivante :

$$6SO^2, V^2O^4, 5Li^2O, 8H^2O,$$

ou encore

$$(SO^2V^2O^4), 5(SO^2Li^2O), 8H^2O.$$

Analyse.

		Trouvé.	
	Calculé.	I.	II.
V^2O^4	19,66	18,54	19,20
SO^2	45,49	46,80	46,09
Li^2O	17,77	18,02	17,43
H^2O	17,08	16,64	17,28
	100,00		

Comme on le voit, la série de ces sulfites constitue un groupe important. Ils ont encore la couleur générale des sels d'acide hypovanadique, c'est-à-dire bleus ou verts.

Nous trouvons cependant deux exceptions : l'une pour un des sels d'ammonium et l'autre pour un de ceux de sodium ; ces deux sulfites, en effet, sont noirs, mais il est bon d'ajouter que les dissolutions de ces sels sont colorées en bleu.

Tous peuvent être représentés par la formule type suivante :

$$n(SO^2V^2O^4), n'(SO^2M^2O), n''H^2O,$$

dans laquelle M est remplaçable par un métal alcalin quelconque, n, n' et n'' indiquant le nombre de chacun des sulfites simples qui se combinent pour donner le sulfite double.

ADDITION.

Mesure de la quantité de chaleur mise en jeu dans la transformation isomérique de l'acide hypovanadique hydraté.

Au cours de l'impression de ce présent travail, j'ai pu achever la première série des déterminations thermochimiques que j'avais entreprises en vue de déterminer la quantité de chaleur qui accompagne la transformation isomérique de l'acide hypovanadique hydraté. J'en donne ici les résultats :

Cette mesure ne peut se faire rigoureusement qu'à la seule condition d'arriver dans les deux cas à un même état final.

Nous avons vu qu'il nous est possible [1] d'atteindre ce même état final, après neutralisation par la potasse ou la soude, de l'acide sulfurique correspondant aux deux sulfates en dissolution bleu et vert, provenant le premier de l'hydrate rose et le deuxième de l'hydrate vert. Malheureusement, cet état final ne se produit qu'au bout d'un temps plus ou moins long, variable pour chaque forme, et dans tous les cas impossible à mesurer dans le calorimètre.

Pour réaliser cette détermination, j'ai profité de la grande solubilité dans un excès de potasse de l'hypovanadate qui prend naissance; et, au lieu d'ajouter la quantité théorique de potasse nécessaire pour saturer exactement l'acide sulfurique contenu dans la liqueur, j'en ai ajouté le double.

---

(1) *Voir* p. 243.

En opérant ainsi les résultats sont comparables, puisque dans chaque milieu nous procédons rigoureusement de la même façon, et en présence des mêmes quantités de chacun des corps en réaction, c'est-à-dire eau, acide sulfurique, acide hypovanadique et potasse.

La réaction est complètement terminée en 3 ou 4 minutes. Les liqueurs finales sont limpides et incolores, et, dans l'une comme dans l'autre, il n'est plus possible de distinguer ou de faire naître une particularité quelconque.

Les différentes réactions essayées sur elles s'accomplissent désormais rigoureusement de la même façon avec un parallélisme frappant, aussi bien au point de vue thermochimique qu'au point de vue coloration.

L'état final est le même, la molécule est redevenue identique à elle-même.

Toutes les mesures ont été faites dans les proportions suivantes :

300^{cm^3} de liqueur acide,
300^{cm^3} de liqueur basique,

l'une et l'autre ayant les compositions indiquées plus haut.

Voici les résultats obtenus :

La quantité de chaleur provenant de la combinaison du sulfate bleu avec la potasse dégage

$$+16^{cal},92;$$

ce nombre est la moyenne des quatre nombres trouvés dans les diverses expériences :

$$+16,82, \quad +16,98, \quad +17,02, \quad +16,89.$$

Celle correspondant au sulfate vert est de

$$18^{cal},56,$$

moyenne de

$$+18,64, \quad +18,49, \quad +18,62, \quad +18,59.$$

La chaleur correspondant à la transformation isomé-

rique elle-même est égale à la différence de ces deux quantités de chaleur, c'est-à-dire à

$$1^{cal},64.$$

Nous pouvons alors conclure : que l'acide hypovanadique, sous sa forme instable rose, dégage, pour se transformer sous sa forme stable verte, une quantité de chaleur égale à $1^{cal},64$.

CONCLUSIONS.

Les principaux résultats acquis au cours de ce travail sont les suivants :

1° Pour l'acide hypovanadique :

J'ai trouvé un nouvel hydrate cristallisé de cet acide répondant à la formule

$$V^2O^4, 2H^2O,$$

et j'ai indiqué un moyen très pratique et facile permettant d'obtenir cet hydrate en aussi grande quantité qu'on le désire.

Ceci est d'une grande importance; cet hydrate étant très soluble dans les acides, cela m'a permis de préparer et d'isoler une grande quantité de sels nouveaux.

2° J'ai découvert et étudié une modification isomérique de cet hydrate, et j'ai montré que cette modification isomérique persistait dans les sels qui en dérivent.

3° J'ai combiné cet hydrate rose avec les divers acides et j'ai obtenu ainsi les nouveaux sels suivants :

A. — *Acides hydrogénés.*

$VO^2Cl^2, 8H^2O$............... vert foncé
$VO^2Br^3, 5H^2O$............... vert
L'iodure en dissolution.

J'ai montré que ces sels, comme ceux correspondants de cobalt, changent de couleur en présence d'un excès des hydracides qui leur ont donné naissance.

Ces changements de couleur sont dus à la formation de sels intermédiaires, qui sont des chlorhydrates de chlorure, bromhydrate de bromure et iodhydrate d'iodure.

L'eau ramène les dissolutions à leur couleur primitive

B. — *Acides oxygénés.*

a. Acide sulfureux :

$V^2O^4, SO^2, 4,5H^2O$...	vert foncé
$V^2O^4, 2SO^2, 6H^2O$...	bleu
$V^2O^4, 2SO^2, 8H^2O$...	bleu
$V^2O^4, 2SO^2, 16H^2O$...	bleu ciel
$V^2O^4, 2SO^2, nH^2O$...	solution bleue
$2V^2O^4, 3SO^2, 10H^2O$...	bleu clair

b. Acide sélénieux :

$V^2O^4, 2SeO^2, 4H^2O$....	bleu très clair

c. Acide sulfurique :

$V^2O^4, SO^3, 3H^2O$...	bleu très intense
$V^2O^4, 2SO^3, 5H^2O$...	bleu intense
$V^2O^4, 2,5SO^3, 9H^2O$...	bleu d'azur
$V^2O^4, 3SO^3, 10H^2O$...	bleu turquoise
$V^2O^4, 3,5SO^3, 10H^2O$...	bleu vert
$V^2O^4, 4,5SO^3, 11H^2O$...	bleu clair
$V^2O^4, 5SO^3, 12H^2O$...	bleu très clair

d. Acide sélénique :

$$V^2O^4, 3,5SeO^3, 7H^2O,$$
$$V^2O^4, 5SeO^3, 10H^2O.$$

e. Acide azotique :

Avec cet acide je n'ai pu obtenir aucune combinaison.

f. Acide azoteux :

$$(Az^2O^3, K^2O)(Az^2O^3V^2O^4), 4H^2O,$$
$$[Az^2O^3(AzH^4)^2O](Az^2O^3, V^2O^4), 6H^2O.$$

g. Acide phosphorique :

$$V^2O^4, 2P^2O^5, 6H^2O,$$
$$V^2O^4, 3P^2O^5, 10H^2O.$$

h. Acide arsénique :

$$V^2O^4, 3As^2O^5, 6H^2O.$$

C. — *Acides organiques.*

i. Acide formique :

$$(CHO^2)^2, V^2O^4, 2H^2O.$$

j. Acide acétique :

$$(C^2H^3O^2)^2, V^2O^4, 5H^2O.$$

k. Acide oxalique :

$$(C^2O^4)^3, V^2O^4, 7H^2O.$$

Sels doubles.

Sulfites doubles alcalins :

1° Potassium :

$$2(SO^2V^2O^4)\ (SO^2K^2O), 2H^2O,$$
$$3(SO^2V^2O^4)\ (SO^2K^2O), 5H^2O,$$
$$3(SO^2V^2O^4), 2(SO^2K^2O), 5H^2O.$$

2° Ammonium :

$$3(SO^2V^2O^4)\ [SO^2(AzH^4)^2O], 4H^2O,$$
$$5(SO^2V^2O^4), 2[SO^2(AzH^4)^2O], 16H^2O,$$
$$V^2O^4, 4SO^2, 2(AzH^4)^2O, 2H^2O.$$

3° Rubidium :

$$(SO^2V^2O^4), 2(SO^2Rb^2O), 2H^2O,$$
$$2(SO^2V^2O^4), (SO^2Rb^2O), 4H^2O.$$

4° Cæsium :

$$(SO^2V^2O^4), 3(SO^2Cs^2O), 8H^2O.$$

5° Thallium :

$$(SO^2V^2O^4), 2(SO^2Tl^2O), 4H^2O,$$
$$3(SO^2V^2O^4), (SO^2Tl^2O), 8H^2O.$$

6° Sodium :

$$2(SO^2V^2O^4), (SO^2Na^2O), 4H^2O,$$
$$5(SO^2V^2O^4), (SO^2Na^2O), 2H^2O.$$

7° Lithium :

$$(SO^2V^2O^4), 5(SO^2Li^2O), 8H^2O.$$

Tous ces sels peuvent être représentés par la formul générale

$$n(SO^2V^2O^4), n'(SO^2M^2O), n''H^2O.$$

RECHERCHES THÉORIQUES ET EXPÉRIMENTALES SUR LES CHALEURS DE COMBUSTION ET DE FORMATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES.

QUATRIÈME MÉMOIRE.

COMPOSÉS AZOÏQUES;

PAR M. P. LEMOULT.

I. — INTRODUCTION.

Nos connaissances thermochimiques sur les azoïques sont très peu nombreuses et l'étude de ces composés, sous ce rapport, est presque tout entière à faire. On ne connaît qu'une seule chaleur de combustion d'azoïque, celle de l'azobenzol, déterminée en 1889, par M. Petit (ce Recueil, 6e série, t. XVIII, p. 161); d'autre part, M. L. Vignon, en 1888, a mesuré la quantité de chaleur dégagée quand on traite une solution aqueuse chlorhydrique de quelques amines primaires par une solution aqueuse de nitrite de sodium, c'est-à-dire quand on diazote ces amines pour les transformer ainsi en chlorhydrates de diazoïques; cette quantité de chaleur est à peu près constante et voisine de 32^{Cal} ($31^{Cal},4$ pour l'aniline, $33^{Cal},1$ et $33^{Cal},6$ pour les toluidines para et ortho) (*Comptes rendus*, t. CVI, 1888, p. 1162), tandis que MM. Berthelot et Vieille avaient évalué la chaleur de formation de l'azotate de diazobenzol (*Sur la force des matières explosives*, t. II, 1883, p. 37). Enfin, en 1889, MM. Alexeyeff et Werner (*Bul. Soc. chim.*, 3e série, t. II, p. 719) ont mesuré la chaleur de neutralisation ou de dissolution de quelques azoïques.

Comme on le voit, la lacune était particulièrement grave en ce qui concerne les chaleurs de combustion des azoïques, et c'était précisément ce point qui me paraissait

présenter le plus d'intérêt, et cela à plusieurs égards. On sait, en effet, comme je l'ai montré dans divers Mémoires, évaluer pour la chaleur de combustion d'une molécule déterminée la part contributive de chacun des éléments qui la composent et des fonctions qui lui appartiennent. Or les azoïques contiennent un groupe spécial caractéristique comprenant deux atomes d'azote unis par une double liaison : groupe — Az = Az —. En comparant la chaleur de combustion effective d'un de ces azoïques à la somme des appoints connus d'avance par les résultats antérieurs, on connaîtra, en valeur et en signe, l'importance thermique du phénomène qui correspond à la formation de cette double liaison, d'où l'on déduira des conclusions relatives à la stabilité de cette liaison, c'est-à-dire à celle des composés azoïques.

D'autre part, la connaissance des chaleurs de combustion m'a paru de nature à apporter quelques arguments dans la discussion relative à la formule de constitution des oxyazoïques et des amidoazoïques, discussion ouverte depuis longtemps et non encore terminée. Pour les oxyazoïques, l'oxyazobenzol par exemple, on hésite entre les deux formules I et II; la première, dite *formule azoïque*, comprend un groupe — Az = Az — et un groupe OH intact, tandis que la seconde, *formule quinonique*, n'a plus qu'un groupe hydrazoïque et dérive de la quinone oxime :

$$\underset{\text{I.}}{\langle\,\rangle\text{Az}=\text{Az}\langle\,\rangle\text{OH},}\qquad \underset{\text{II.}}{\langle\,\rangle\text{AzH}-\text{Az}=\langle\,\rangle=\text{O}.}$$

L'expérience montre, en effet, qu'on obtient un seul et même corps par les deux réactions suivantes : 1° action du chlorure de diazobenzol sur l'α-naphtol (formule I); 2° action de la phénylhydrazine sur l'α-naphtoquinone (formule II). Il faut donc admettre qu'au cours de la réaction, l'une des deux formes a évolué vers l'autre; mais

dans quel sens s'est faite l'évolution, de I vers II ou en sens inverse? Le corps est-il un azoïque vrai ou une phénylhydrazone; telle est la question qui se pose et qui, jusqu'à maintenant, en dépit des arguments accumulés de part et d'autre, n'a pas reçu de réponse définitive. Nous verrons tout à l'heure les arguments nouveaux que la Thermochimie apporte dans cette controverse.

En dehors même de ces considérations, l'importance exceptionnelle de la famille des composés azoïques, qui comprend un nombre si considérable de matières colorantes artificielles d'un usage courant, m'a paru justifier au point de vue thermochimique l'étude de ces substances, ou du moins des plus simples d'entre elles. Un grand nombre de composés azoïques, matières colorantes ou produits colorés, sont fabriqués industriellement; on peut donc se les procurer facilement. Toutefois, il a été presque toujours nécessaire de les purifier, soit par des cristallisations dans des solvants appropriés, soit par des séparations parfois laborieuses; les corps n'ont été brûlés dans la bombe calorimétrique qu'après vérification de leur pureté. Voici les résultats obtenus.

II. — Azoïques de constitution connue.

Parmi ceux-ci, j'ai étudié l'azobenzol, le *p.*-azoanisol et le *p.*-azophénétol; pour eux, il ne semble pas y avoir de doute au point de vue constitutionnel. On les obtient en effet par réduction ménagée du nitrobenzol, ou bien de *p.*-nitroanisol ou *p.*-nitrophénétol; il semble bien que l'élimination successive de l'oxygène des groupes nitro se fasse ici de la même manière dans les trois cas et conduise à l'élaboration d'un groupe azoïque vrai $-\mathrm{Az}=\mathrm{Az}-$.

A la vérité, on peut bien émettre l'hypothèse plus ou moins vraisemblable d'une ou plusieurs migrations et défendre d'autres formules de constitution, mais ce n'est

pas le lieu d'examiner ces suppositions et l'on peut admettre, conformément à un usage aujourd'hui à peu près général, que les trois corps en question sont de vrais azoïques.

Azobenzol : $C^6H^5Az = AzC^6H^5$, $P_m = 182$.

Purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool à 95°, ce corps était formé de beaux cristaux rouge jaunâtre, fondant à 68° (indiqué 68°), et dont la teneur en azote s'élève à 15,4 et 15,4 pour 100; théorie : 15,3 ($0^g,2895$ ont donné $32^{cm^3},05$ à 18° sous 763^{mm}; — et $0^g,2735$ ont donné $36^{cm^3},8$ à 20° sous 762^{mm}). Ce composé, mis en pastilles, a brûlé très facilement et avec la plus grande régularité, en donnant les résultats suivants :

	g	cal		cal	
Subst.	0,8080...	6915,13	Soit pour 1^g	8558,33	Moy. : $8565^{cal},18$
	0,9290...	6249,01		8572,03	

d'où l'on déduit, en rapportant les résultats à la molécule,

$$Q_{vc} = 1558^{Cal},86. \qquad Q_{pc} = 1559^{Cal},7,$$

et, pour la formation,

$$C^{12} + H^{10} + Az^2 = C^6H^5Az : AzC^6H^5 \text{ sol.} \ldots \quad -83^{Cal},1.$$

M. Petit (*loc. cit.*), qui avait étudié antérieurement le composé en question, a donné le résultat :

$$Q_{pc} = 1555^{Cal},8.$$

Comme on le voit, les deux valeurs ne diffèrent entre elles que de $3^{Cal},9$, soit un écart de $\frac{1}{400}$; une telle coïncidence de deux résultats obtenus par des auteurs différents, avec deux appareils différents, démontrerait, si besoin en était encore, la sécurité avec laquelle on peut employer l'appareil et la méthode de M. Berthelot.

p.-Azoanisol : $CH^3-O-C^6H^4-Az=Az-C^6H^4-O-CH^3$,
$P_m = 242$.

Deux échantillons, l'un provenant de la maison Kahlbaum, l'autre de la maison Schuchardt, présentaient la même coloration jaune et fondaient au même point : 163°-163°,5 (indiqué 163°); ils avaient pratiquement la même teneur en azote : 11,61 pour 100; théorie : 11,65 ($0^g,331$ ont donné $33^{cm^3},3$ à 17° sous 759^{mm}). Le premier a fourni, dans la bombe calorimétrique, les deux premiers résultats ci-dessous; tandis que le second a fourni le résultat indiqué en dernier lieu :

	g	cal		cal	
Subst.	0,5330...	3960,86	Soit pour 1^g	7431,25	Moy. : $7457^{cal},1$
	0,4883...	3652,69		7480,43	
	0,5804...	4329,55		7459,59	

d'où, pour la molécule,

$$Q_{vc} = 1804^{Cal},6, \qquad Q_{pc} = 1805^{Cal},5,$$

et, pour la formation,

$$C^{14} + H^{14} + O^2 + Az^2 = C^{14}H^{14}O^2Az^2 \text{ sol...} \quad -2^{Cal},3$$

p.-Azophénétol : $C^2H^5-O-C^6H^4-Az=Az-C^6H^4-O-C^2H^5$
$P_m = 270$.

Corps solide, jaune, fondant à 160° (indiqué 160°) et contenant 10,45 pour 100 d'azote; théorie : 10,37 ($0^g,316$ donnent $28^{cm^3},6$ d'azote à 16° sous 756^{mm}), qui brûle très facilement en donnant :

	g	cal		cal	
Subst.	0,5878...	4594,21	Soit pour 1^g	7815,94	Moy. : $7810^{cal},04$
	0,5973...	4695,01		7804,14	

d'où il résulte :

$$Q_{vc} = 2108^{Cal},7, \qquad Q_{pc} = 2110^{Cal},1,$$

et, par conséquent,

$$C^{16} + H^{18} + O^2 + Az^2 = C^{16}H^{18}O^2Az^2 \text{ sol} \ldots \quad + 19^{Cal},7$$

Conséquences : 1° Homologie. — Les nombres ci-dessus permettent de faire quelques remarques relatives aux diverses sortes d'homologie; les chaleurs de combustion, à pression constante, sont respectivement :

$$1559^{Cal},7, \quad 1805^{Cal},5 \quad 2110^{Cal},1.$$

La différence entre les deux derniers est de $304^{Cal},6$, soit deux fois $152^{Cal},3$, c'est-à-dire bien près de la valeur régulière, puisque ces deux corps sont, l'un par rapport à l'autre, homologues au carbone et que, par conséquent, la différence attendue est 157^{Cal} par chaque groupe CH^2 supplémentaire.

La différence entre les deux premiers nombres est notablement inférieure, puisqu'elle n'atteint que $245^{Cal},8$, soit $2.122^{Cal},9$; mais cette différence est encore régulière, puisque l'azobenzol et l'azoanisol sont deux homologues par l'oxygène d'une fonction éther-oxyde et que, par suite, la différence attendue s'élève à 124^{Cal} (1) pour chaque groupe CH^2 supplémentaire.

2° *Appoint de la double liaison entre les deux atomes d'azote.* — Ces nombres permettent, en outre, d'évaluer l'appoint thermique de la singularité caractéristique des azoïques étudiés, la double liaison entre deux atomes d'azote. En effet, si l'on envisage l'azobenzol $C^{12}H^{10}Az^2$, les appoints thermiques des éléments qui y sont contenus forment un total de 1532^{Cal} $(12.102 + 5.55 + 2.16,5)$, qui est inférieur de $27^{Cal},7$ à la chaleur de combustion trouvée. Il faut donc admettre que cet écart important est dû à ce qui n'est pas entré en

(1) L'homologie se traduit ici par l'apport : 157^{Cal} de la matière hydrocarbonée ajoutée, diminué de l'appoint $\varphi = 33^{Cal}$ correspondant à un oxygène d'éther-oxyde.

ligne de compte, c'est-à-dire la double liaison entre les deux atomes Az; cette singularité, au moment où elle se produit, correspond donc à un emmagasinement de $27^{Cal},7$ disponible au cours de la destinée chimique de la molécule, particulièrement lors de sa combustion.

Si l'on examine le *p.*-azoanizol $C^{14}H^{14}O^2Az^2$, la somme des appoints est encore ici très facile à faire, en tenant compte toutefois de la présence des deux atomes d'oxygène qui figurent sous forme de fonctions éther-oxyde ($\varphi = 33^{Cal}$), ce qui donne un total de 1780^{Cal}, inférieur ici encore à la chaleur de combustion mesurée, l'écart s'élevant à $25^{Cal},5$. Comme on devait s'y attendre, puisque cela s'est toujours confirmé jusqu'ici, l'écart qui représente la valeur thermique de la singularité examinée a, à très peu près, la même valeur dans les deux cas; on pourra donc, sans grande erreur, fixer cette valeur à 27^{Cal}, et dire :

Les azoïques sont des composés qui présentent une singularité (*celle que nous figurons par le symbole* Az = Az), *qui se traduit à nous par l'existence d'une surcharge thermique d'environ* 27^{Cal}; *sous ce rapport, ils appartiennent à la catégorie des composés qui présentent* L'ISOMERIE DYNAMIQUE, *au sens élargi de cette expression.*

En tenant compte de cette surcharge, on peut maintenant calculer la chaleur de combustion de tout composé azoïque vrai; c'est ainsi, par exemple, que ce calcul donne pour l'azophénétol la valeur théorique : 2121^{Cal}, alors que l'expérience donne $2110^{Cal},1$; on pourrait être tenté de reporter l'écart $10^{Cal},9$ sur l'appoint de la singularité, mais il faut remarquer que, malgré cet écart, les deux nombres coïncident à $\frac{1}{200}$ près et que, par suite, il serait plus que téméraire d'attribuer cet écart à autre chose qu'aux erreurs d'expériences, surtout étant donné le poids moléculaire élevé du composé qui a fourni ces résultats.

3° *Comparaison avec les hydrazoïques.* — J'ai montré antérieurement que les hydrazoïques sont, tout comme les composés azoïques, des composés à surcharge thermique, avec cette différence toutefois que la surcharge, au lieu de s'élever à 27^{Cal}, s'élève à 37^{Cal}, c'est-à-dire est notablement supérieure. Il en résulte immédiatement que les hydrazoïques doivent être moins stables que les azoïques et l'on sait qu'il en est ainsi, puisque les premiers subissent, par exemple, la transposition benzidinique ou semidinique par une simple ébullition en milieu acide dilué, tandis qu'une telle action n'a aucun effet sensible sur les azoïques. Comme conséquence encore, on doit passer facilement des hydrazoïques aux azoïques : c'est ce que montre une expérience déjà signalée par M. P. Petit (ce Recueil, 6e série, t. XVIII, p. 162, année 1889), qui transforme rapidement l'hydrazobenzol incolore en azobenzol assez fortement coloré, par simple contact de l'oxygène atmosphérique.

4° *Étapes de la réduction des composés nitrés.* — Parmi les diverses étapes que parcourt un composé nitré pour arriver finalement à l'amine qui lui correspond, les principaux termes sont maintenant connus au point de vue thermique et nous pouvons de leur comparaison tirer quelques remarques. Ces différentes étapes sont indiquées ici, R représentant un radical cyclique, par exemple C^6H^5 :

$2\,R\,AzO^2$	$2f(R)+33-30^{Cal}$	-30^{Cal}
$2\,R\,AzO$	$2f(R)+33-8^{Cal}$	-8^{Cal}
$R\,Az\overset{O}{\frown}Az\,R$ (R Az — Az R, O pontant)	$2f(R)+33-28+37^{Cal}$	$+9^{Cal}$
$R\,Az=Az\,R$	$2f(R)+33+27^{Cal}$	$+27^{Cal}$
$R\,AzH-AzHR$	$2f(R)+33+35+37^{Cal}$	$+37^{Cal}$
$R\,AzH^2$	$2f(R)+33+70^{Cal}$	0^{Cal}

la deuxième colonne comprend les chaleurs de combustion de chacun de ces corps, en représentant par f (R) la somme des appoints thermiques dus aux éléments qui composent R; par exemple, $f(R) = f(C^6H^5) = 749^{Cal},5$ si $R = C^6H^5$, et la troisième colonne comprend les valeurs des surcharges thermiques correspondant à chaque composé, en considérant comme surcharges tout appoint qui n'est pas dû à des éléments combustibles, carbone, hydrogène et azote. On voit que le minimum de surcharge, c'est-à-dire le maximum de stabilité, est réalisé pour le nitro dérivé; puis cette surcharge augmente par bonds successifs et irréguliers au fur et à mesure qu'on franchit les étapes, de manière à atteindre sa valeur culminante pour l'hydrazoïque; là se produit le minimum de stabilité et le composé se trouve bien près, soit de la culbute ou transposition qui le transforme en composé benzidinique ou semidinique, suivant celles des positions du noyau qui sont libres, soit de la réduction finale qui l'amène à l'état d'amine primaire; dans l'un où l'autre cas, la surcharge du composé qui en résulte est presque nulle et la série des transformations paraît épuisée quand la molécule initiale a atteint cet état de repos relatif.

III. — Oxyazoïques.

Les oxyazoïques que j'ai étudiés ont été obtenus par le procédé classique : diazotation d'une amine pour l'obtention d'un diazoïque et copulation avec un phénol ou naphtol; la matière colorante obtenue est, si cela est nécessaire, précipitée par le sel marin et cristallisée dans un solvant approprié, le plus souvent, alcool ou benzène. Il m'a paru inutile de préparer quelques oxyazoïques par la méthode de phénylhydrazine et quinones, puisque les composés ainsi obtenus sont identiques à ceux qu'on obtient par le premier procédé mentionné.

p.-Oxyazobenzol : $C^{12}H^{10}Az^2O$, $P_m = 198$.

Poudre cristalline jaune sale, terne, obtenue par cristallisations benzéniques, fondant à 152° (indiqué : 152°) et contenant 14,24 pour 100 d'azote; théorie : 14,14 ($0^g,2959$ de substance donnent 37^{cm^3} d'azote à 21° sous 763^{mm}). Ce corps, mis en pastilles, brûle avec la plus grande facilité et donne les résultats suivants :

	g	cal		cal	
Subst.	0,7918...	6025,14	Soit	7609,42	Moy. : $7618^{cal},6$
	0,6460...	4927,55	pour 1^g	7627,78	

ce qui donne, pour la molécule,

$$Q_{vc} = 1508^{Cal},5, \qquad Q_{pc} = 1509^{Cal},1,$$

et, pour la formation à partir des éléments,

$$C^{12} + H^{10} + Az^2 + O = C^{12}H^{10}Az^{2}O \text{ sol...} \quad -33^{Cal},1$$

Benzène-azonaphtol : $C^{16}H^{12}Az^2O$, $P_m = 248$.

Poudre brun rougeâtre, que l'on cristallise dans l'alcool à 95°; on a alors de très belles aiguilles rouge rubis fondant à 204° (indiqué : 206°) et contenant 11,45 pour 100 d'azote; théorie : 11,29 pour 100 ($0^g,316$ de substance fournissent 31^{cm^3} d'azote à 18° sous 755^{mm}); les pastilles obtenues avec ce corps brûlent avec la plus grande facilité.

	g	cal		cal	
Subst.	0,4650...	3684,16	Soit	7916,4	Moy. : $7936^{cal},25$
	0,4470...	3556,39	pour 1^g	7956,1	

d'où il résulte pour la molécule les valeurs suivantes :

$$Q_{vc} = 1968^{Cal},2, \qquad Q_{pc} = 1969^{Cal},$$

et, pour sa formation,

$$C^{16} + H^{10} + Az^2 + O = C^{16}H^{10}Az^2O \text{ sol...} \quad -53^{Cal},0$$

Benzène-azo-β-naphtol : $C^{16}H^{10}Az^{2}O(\beta)$, $P_m = 248$.

Obtenu comme le précédent, avec lequel il présente une grande différence d'aspect, puisqu'il est formé de magnifiques aiguilles rouge vif.

Point de fusion : 132° (indiqué : 134°), et teneur en azote : 11,38 pour 100; théorie : 11,29 ($0^{g},321$ donnent $31^{cm^3},8$ d'azote à 18° sous $759^{mm},5$); il brûle également très bien.

	g	cal		cal	
Subst.	0,4152...	3306,85	Soit	7964,4	Moy. : $7954^{cal},6$
	0,3905...	3102,49	pour 1^{g}	7944,9	

ce qui correspond, pour la molécule, à

$$Q_{vc} = 1972^{Cal},75, \qquad Q_{pc} = 1973^{Cal},5,$$

et, pour sa formation, à

$$C^{16} + H^{10} + Az^{2} + O = C^{16}H^{30}Az^{2}O \text{ sol} \ldots \quad -49^{Cal},3$$

1.2.4-*Xylène-azo-β-naphtol* : $C^{18}H^{14}Az^{2}O$, $P_m = 276$.

Composé analogue au précédent, mais d'un rouge plus vif, fondant à 163° et contenant 10,09 pour 100 d'azote; théorie : 10,14 pour 100 ($0^{g},2876$ ont donné 25^{cm^3} d'azote à 21° sous 758^{mm}); il brûle sans aucune difficulté.

	g	cal		cal	
Subst.	0,4440...	3979,70	Soit	8287,77	Moy. : $8287^{cal},0$
	0,3617...	"	pour 1^{g}	"	

et, par conséquent, on a

$$Q_{vc} = 2287^{Cal},4, \qquad Q_{pc} = 2288^{Cal},9,$$

et, pour la chaleur de formation,

$$C^{18} + H^{14} + Az^{2} + O = C^{18}H^{14}Az^{2}O \text{ sol} \ldots \quad -39^{Cal},5$$

p.-Oxyazobenzol méthylé : $C^{13}H^{12}Az^2O$, $P_m = 212$.

Obtenu par l'action du sulfate neutre de méthyle sur le *p.*-oxyazobenzol en milieu alcool méthylique et en présence de la quantité calculée de méthylate de sodium, puis cristallisé dans l'alcool. Aiguilles d'un jaune terne, fondant à 53°,5 (indiqué : 53°,5) et contenant 13,52 pour 100 d'azote; théorie : 13,20 ($0^g,275$ fournissent 32^{cm^3} d'azote à 15° sous 757^{mm}), dont la combustion calorimétrique ne présente aucune difficulté.

	g	cal		cal	
Subst.	0,6578...	5199,83	Soit pour 1^g	7904,9	Moy. : 7904^{cal}
	0,5955...	4706,28		7903,0	

d'où, pour les chaleurs de combustion moléculaires,

$$Q_{vc} = 1675^{Cal},6, \qquad Q_{pc} = 1676^{Cal},5,$$

et, pour la chaleur de formation à partir des éléments,

$$C^{13} + H^{12} + Az^2 + O = C^{13}H^{12}Az^2O \text{ sol}\ldots \quad -36^{Cal},6$$

Voici le Tableau des résultats obtenus avec les oxyazoïques :

	Chaleur de formation.	Chaleur de combustion mesurée.	Chaleur de combustion calculée.	Approximation.
	Cal	Cal		
p.-Oxyazobenzol.........	−33,1	1509,1	1508	(3)
Benzolazo-α-naphtol......	−53,8	1969,0	1971	(3)
Benzolazo-β-naphtol......	−49,3	1973,5	1971	(3)
1.2.4-Xylolazo-β-naphtol..	−39,5	2288,9	2285	(3)
p.-Oxyazobenzol méthylé.	−36,6	1676,5	1683	(3)

d'où l'on déduit les conséquences suivantes :

1° Les deux azoïques obtenus avec le chlorure de diazobenzol et avec l'α-naphtol ou le β-naphtol ont la même chaleur de combustion à $4^{Cal},5$ près sur 2000^{Cal}; ceci confirme à nouveau ce qu'on savait déjà au sujet des isomères ayant mêmes fonctions, ou bien, inversement,

montre que ces deux corps sont construits sur le même type; tous deux sont ou bien de véritables azoïques hydroxylés ou bien des composés quinoniques.

2° La différence entre la chaleur de combustion de l'oxyazobenzol et des benzolazonaphtols α et β (moyenne : $1971^{Cal},25$) s'élève à $462^{Cal},1$; c'est à très peu près la différence qu'on devait attendre, puisque les molécules comparées présentent entre elles les mêmes différences qu'il y a entre 1^{mol} de benzène et 1^{mol} de naphtalène, soit C^4H^2, ce qui équivaut à 463^{Cal}.

3° Entre ces mêmes benzène-azonaphtols et le 1.2.4-xylène-azo-β-naphtol, la différence des chaleurs de combustion est de $316^{Cal},7$, alors que la différence attendue correspondant à l'addition de deux groupes CH^2 fixés sur des atomes de carbone s'élève à deux fois 157^{Cal}.

4° La conséquence la plus importante qu'on puisse déduire des nombres qui figurent ci-dessus est celle qui est relative à la formule de constitution des oxyazoïques. On sait que l'introduction dans une molécule d'un atome d'oxygène sous forme de groupement fonctionnel phénolique OH amène une perte de 51^{Cal} ($\varphi_{\text{alc. tert.}} = 51^{Cal}$); or, si l'on compare la chaleur de formation de l'azobenzol, azoïque vrai, soit $1559^{Cal},7$, à la chaleur de combustion du *p.*-oxy-azobenzol $1509^{Cal},1$, on trouve, précisément dans le sens attendu, la différence $50^{Cal},4$, qui correspond à une hydroxylation; on est donc en droit de conclure que l'oxyazobenzol est construit sur le même type que l'azobenzol et n'en diffère que par un groupe OH; c'est donc un azoïque hydroxylé dérivant de la formule I. Pour que la démonstration soit complète, il faudrait établir que l'oxyazobenzol, s'il était construit sur le type II, c'est-à-dire avait la formule quinonique

$$C^6H^5AzH - Az = \langle\quad\rangle = O,$$

ne pourrait pas avoir pour chaleur de combustion 1509^{Cal}

ou un nombre voisin. Dans l'état actuel de nos connaissances thermiques, on ne peut pas calculer la chaleur de combustion théorique du composé ci-dessus, car on ne connaît pas l'appoint thermique correspondant à celui des noyaux qui est quinonisé. Quoi qu'il en soit, les considérations thermochimiques n'excluent pas, loin de là, elles semblent bien près de confirmer, pour l'oxyazobenzol, la formule I d'un azoïque hydroxylé; nous retrouverons plus loin, avec les amidoazoïques, une conclusion analogue.

En adoptant pour les oxyazoïques la formule I, on peut maintenant calculer la chaleur de combustion théorique des divers composés étudiés ci-dessus, en tenant compte de la surcharge 27^{Cal} attachée à la double liaison azoïque, et de la perte en calories attachée à la présence d'un groupe OH : 51^{Cal}; on obtient ainsi les nombres qui figurent, dans le Tableau précédent, à la troisième colonne, et dont la comparaison avec les chiffres de la deuxième colonne montre une concordance tout à fait satisfaisante; la conclusion relative à la formule constitutionnelle des oxyazoïques se trouve donc étendue aux quatre corps étudiés.

4° L'oxyazobenzol méthylé permet aussi une comparaison intéressante. On a vu, en effet, que le *p*.-azoanisol, qui est forcément un azoïque vrai, a pour chaleur de combustion moléculaire $Q_{pc} = 1805^{Cal},5$; or, si de la formule

$$CH^3 - O - C^6H^4 - Az = Az - C^6H^4 - O - CH^3,$$

qui le représente, on enlève un groupe $O - CH^3$ pour le remplacer par un atome d'hydrogène, on obtient le composé

$$(I_a) \qquad H - C^6H^4 - Az = Az - C^6H^4 - O - CH^3,$$

qui est précisément la forme I de l'oxyazobenzol méthylé, la formule quinonique de ce composé étant

$$(II_a) \qquad C^6H^5 - Az(CH^3) - Az = C^6H^4 = O.$$

Or, l'amputation imposée à la molécule de l'azoanisol se traduit par une perte de $157^{Cal} - 33^{Cal}$, soit 124^{Cal}, puisque cette molécule a perdu CH^2 qui lui valait 157^{Cal}, et aussi l'oxygène d'une fonction éther-oxyde qui lui valait -33^{Cal}; donc la chaleur de combustion du composé (I_a) doit être $1805^{Cal},5 - 124^{Cal}$, soit environ 1680^{Cal}; or l'expérience a donné pour le dérivé méthylé $1676^{Cal},5$, c'est-à-dire une valeur extrêmement voisine de celle qu'il fallait s'attendre à trouver, d'après les considérations qui précèdent.

En ces questions particulièrement délicates de formules constitutionnelles, on pourrait objecter que la molécule d'azoanisol amputée n'est pas demeurée conforme à son type originel et a subi une évolution qui l'a amenée à la forme (II_a); il serait alors bien extraordinaire qu'une évolution aussi spontanée ne s'accompagnât d'aucun phénomène thermique, puisque en général ces transpositions dégagent de la chaleur; si elle avait eu lieu, l'oxyazobenzol méthylé devrait avoir une chaleur de combustion sensiblement inférieure à 1680^{Cal}, ce qui n'est pas le cas. Sans pouvoir juger définitivement d'une question aussi importante sur un seul exemple, on voit que ces considérations sont en faveur de la formule azoïque vraie.

C'est une démonstration que je me propose de reprendre ultérieurement sous une forme un peu différente que voici. Considérons l'oxyazobenzol, indépendamment de sa formule constitutionnelle, et soit C sa chaleur de combustion effective; supposons-le méthylé; si la formule I est valable, la méthylation se porte sur le groupement OH et la chaleur de combustion du corps obtenu doit être

$$C + 157 + 51 - 33 = C + 175^{Cal},$$

puisque le nouveau composé a en plus un groupe CH^2 et que son atome d'oxygène, de phénolique qu'il était : $\varphi = 51^{Cal}$, est devenu éther-oxyde : $\varphi = 33^{Cal}$. Si le com-

posé méthylé dérive de la formule II, la méthylation a porté sur le groupe AzH, et, par suite, la chaleur de combustion du corps obtenu doit être

$$C + 157 + 10 = C + 167^{Cal},$$

puisque ici encore il y a fixation de CH^2, mais avec perte d'un atome d'hydrogène fixé à l'azote; d'ailleurs cette méthylation n'a pas modifié l'appoint thermique du groupe Az — Az qui figure dans cette formule II, comme je l'ai établi par l'étude comparative de la phénylhydrazine et de la méthylphénylhydrazine. Or les deux valeurs auxquelles on doit arriver : $C + 175^{Cal}$ et $C + 167^{Cal}$ diffèrent entre elles de 8^{Cal}, alors que le nombre à mesurer est d'environ 1700^{Cal}. La mise en évidence d'une telle différence est possible par une étude minutieuse de quelques composés soigneusement purifiés, au moyen de la bombe calorimétrique. Je me propose de faire de telles mesures, c'est-à-dire d'apporter, par la Thermochimie, une preuve en principe irréfutable, en faveur de l'une ou l'autre des formules en litige.

L'étude des dérivés acidylés, par exemple de l'oxyazobenzol acétylé, paraît devoir conduire également au résultat visé; acétylons, en effet, l'oxyazobenzol, si c'est la formule I qui est vraie; le groupe $COCH^3$ remplace l'hydrogène de l'oxhydrile phénolique, et la chaleur de combustion du composé obtenu doit être

$$C + 259 + 51 - 90 = C + 220^{Cal}.$$

Si c'est la formule II, l'acétylation se fait sur le groupe AzH, et la chaleur de combustion doit être

$$C + 259 + 10 - 55 = C + 214^{Cal}.$$

La différence entre les deux résultats est encore de 6^{Cal}, sur un total de 1700^{Cal}, et, quoiqu'elle soit délicate à saisir, elle n'échapperait peut-être pas à une investigation minutieuse et soignée.

Il va sans dire que les considérations ci-dessus s'appliqueraient sans changement aux azoïques mixtes pour lesquels la même question constitutionnelle se pose, et dans les mêmes termes que pour les azoïques cycliques.

III. — Amido-azoïques.

p.-Amido-azobenzol : $C^{12}H^{11}Az^3$, $P_m = 197$.

Échantillon cristallisé fondant à 124° (indiqué : 125°), de couleur marron rougeâtre et contenant 21,05 pour 100 d'azote ; théorie : 21,32 ($0^g,1951$ donnent 36^{cm^3} à 23° sous 756^{mm}), dont la combustion très régulière a donné les résultats suivants :

	g	cal		cal	
Subst.	0,7395...	5937,27	Soit pour 1^g	8028,76	Moy. : $8024^{cal},72$
	0,6920...	5550,31		8020,68	

soit, pour la molécule,

$$Q_{vc} = 1580^{Cal}, \qquad Q_{pc} = 1581^{Cal},6,$$

et, pour sa formation à partir des éléments,

$$C^{12} + H^{11} + Az^3 = C^{12}H^{11}Az^3 \ldots\ldots\ldots \quad -70^{Cal},5$$

p.-Amido-azotoluol-ortho : $C^{14}H^{15}Az^3$, $P_m = 225$.

Corps solide, de couleur rouge brique, cristallisé, fondant à 100° (indiqué : 100°) et contenant 18,52 pour 100 d'azote ; théorie : 18,66 ($0^g,2134$ donnent $34^{cm^3},7$ à 20° sous $760^{mm},5$), dont la combustion calorimétrique a donné les résultats suivants :

	g	cal		cal	
Subst.	0,6968...	5868,40	Soit pour 1^g	8421,93	Moy. : $8412^{cal},83$
	0,7486...	6291,04		8403,74	

ce qui donne, pour la molécule,

$$Q_{vc} = 1892^{Cal},9, \qquad Q_{pc} = 1894^{Cal},3,$$

et, pour la chaleur de formation,

$$C^{14} + H^{15} + Az^3 = C^{14}H^{15}Az^3 \ldots\ldots \quad -56^{Cal},9$$

p.-Diméthylamido-azobenzol : $C^{14}H^{15}Az^3$, $P_m = 225$.

Obtenu par copulation du chlorure de diazobenzol avec la diméthylaniline et cristallisé dans l'alcool ; il fond à 118° (indiqué : 117°) et contient 18,66 et 18,77 pour 100 d'azote ; théorie : 18,66 ($0^g,1808$ donnent $29^{cm^3},2$ d'azote à 18° sous 764^{mm}, et $0^g,1871$ donnent $30^{cm^3},4$ à 18° sous 764^{mm}). La combustion sous forme de pastilles a donné les nombres suivants :

	g	cal		cal	
Subst.	0,6860...	5818,30	Soit pour 1^g	8481,49	Moy. : $8481^{cal},5$
	0,7955...	6747,08		8481,56	

en rapportant à la molécule, on a

$$Q_{vc} = 1908^{Cal},3, \qquad Q_{pc} = 1909^{Cal},6,$$

et, pour la formation,

$$C^{14} + H^{15} + Az^3 = C^{14}H^{15}Az^3 \text{ sol} \ldots \quad -71^{Cal},9$$

2.4. *-Diamido-azobenzol ou chrysoïdine :* $C^{12}H^{12}Az^4$,

$P_m = 212$.

Résultat de la copulation du chlorure de diazobenzol avec la *m.*-phénylènediamine ; ce corps est cristallisé dans l'alcool, d'où on l'obtient sous forme de dichlorhydrate, fondant à 222° avec décomposition ; l'analyse a donné 19,30 pour 100 d'azote ; théorie pour $C^{12}H^{12}Az^4, 2HCl$: 19,75 ($0^g,130$ ont donné $21^{cm^3},9$ d'azote à 17° sous 751^{mm}) ; ce chlorhydrate, décomposé par les alcalis, a fourni la base pure, qui, cristallisée de l'alcool, fond à 117°,5 ; théorie : 26,71 ($0^g,2580$ ont donné $60^{cm^3},9$ d'azote à 20° sous 755^{mm}) ; elle donne, à la combustion calorimétrique,

les résultats suivants :

	g	cal		cal	
Subst.	0,5475...	4149,60	Soit	7579,1	Moy. : 7570^{cal},30
	0,5160...	3901,74	pour 1^g	7561,5	

ce qui conduit, pour la molécule, aux résultats suivants pour la combustion,

$$Q_{vc} = 1604^{Cal},9, \qquad Q_{pc} = 1605^{Cal},5,$$

et, pour la formation,

$$C^{12} + H^{12} + Az^4 = C^{12}H^{12}Az^4 \ldots\ldots \quad -59^{Cal},9$$

Voici le Tableau qui donne l'ensemble des résultats obtenus ci-dessus :

	Chaleur de formation.	Chaleur de combustion mesurée.	Chaleur de combustion calculée.	Approximation.
	Cal	Cal		
Amido-azobenzol	−70,5	1581,6	1583	(3)
Amido-azotoluol-ortho......	−56,9	1894,3	1897	(3)
Diméthylamido-azobenzol...	−71,9	1909,6	1617	(3)
Diamido-azobenzol.........	−59,9	1605,5	1607	(3)

Voici maintenant les principales conséquences qui en résultent :

1° La différence entre les chaleurs de combustion des deux premiers composés est 312^{Cal},7; c'est la valeur attendue, puisque, ces deux corps différant par deux groupes CH^2 fixés au carbone, cette différence doit être 314^{Cal}.

2° Entre le premier et le troisième de ces corps, la différence doit être de deux fois 167^{Cal}, puisqu'ils diffèrent entre eux par deux groupes CH^2 fixes à l'azote; or cette différence s'élève à 328^{Cal}, soit 2.164^{Cal}, voisine, par conséquent, du résultat attendu. De même, la chaleur de combustion du *p.*-diméthylamido-azobenzol surpasse de 15^{Cal},3 celle de son isomère, le *p.*-amido-azotoluol, ce

qui est parfaitement régulier puisque, dans le premier de ces corps, les deux groupes méthyle sont fixés à l'azote, tandis que, dans le second, ils sont fixés au carbone; donc, différence prévue : 20^{Cal}.

3° *Constitution des amido-azoïques.* — D'après les résultats que j'ai établis par l'étude thermique des amines (ce Recueil, 8e série, t. X, 1907, p. 395), on sait que le phénomène calorifique produit, quand on remplace dans une molécule initiale un atome d'hydrogène fixé au carbone par un groupe AzH^2, c'est-à-dire la *chaleur d'amination primaire,* s'élève à $+ 24^{Cal}$ en faveur de la nouvelle molécule obtenue. Or, si l'on compare la chaleur de combustion de l'azobenzol, $1559^{Cal},7$, à celle du *p.*-amido-azobenzol, $1581^{Cal},6$, on trouve une différence de $+21^{Cal},9$ dans le sens attendu et très voisine, comme on le voit, de la valeur prévue. Ceci paraît une preuve importante en faveur de l'existence, dans la molécule du *p.*-amido-azobenzol, d'un groupe AzH^2 et d'un groupe $Az = Az$, c'est-à-dire en faveur de la formule azoïque.

Le *p.*-amido-azotoluol-ortho fournit une preuve du même genre; on ne connaît pas la chaleur de combustion de l'azotoluol-ortho; mais il est certain qu'elle est extrêmement voisine, en raison de la loi d'homologie, de la valeur 1873^{Cal} que surpasse de $21^{Cal},3$ la chaleur de combustion du *p.*-amido-azotoluol; donc, ce dernier corps résulte de l'amination du premier.

Le 2.4-diamido-azobenzol fournit une preuve du même genre et peut être plus convaincante encore; en effet, quelle que soit la constitution des amido-azoïques, il est évident que, si l'un quelconque d'entre eux porte deux substitutions azotées AzH ou AzH^2, la constitution quinonique ne peut porter que sur l'un d'entre eux, et, par suite, dans ce dernier cas, l'un des groupes envisagés et un seulement sera un groupe $= AzH$, tandis que l'autre sera un groupe AzH^2; si, au contraire, la constitution

azoïque est adoptée, les deux groupes seront tous deux des AzH^2.

Or nous avons vu tout à l'heure qu'on passe de l'azobenzol au *p*.-amido-azobenzol en réalisant un gain de $21^{Cal},9$; si maintenant l'on compare ce 4-amido-azobenzol au 2.4-diamido-azobenzol, on trouve que l'accroissement de la chaleur de combustion s'élève à

$$1605^{Cal},5 - 1581^{Cal},6, \quad \text{soit} \quad +23^{Cal},9.$$

Or ce phénomène, qui provient sans aucun doute de la présence d'un groupe AzH^2, se traduit en grandeur et en signe par le même phénomène thermique que la substitution qui fait passer de l'azobenzol à l'amido-azobenzol; n'est-ce point dire que cette dernière substitution est nécessairement une fixation de AzH^2, donc une amination? Et n'est-ce point par là-même démontrer : 1° que les deux groupes azotés des 2.4-diamido-azobenzol sont identiques entre eux et tous deux des groupes AzH^2; 2° que le groupe azoté de l'amido-azobenzol est également un AzH^2 et qu'en un mot les amido-azoïques ne sont pas des composés quinoniques, mais bien des azoïques aminés une ou plusieurs fois, formule I?

On pourrait objecter à ce genre de raisonnement, comme on l'a fait pour les oxyazoïques, qu'il ne serait irréfutable que si l'on démontrait l'impossibilité, pour l'amino-azobenzol supposé construit sur le type II,

$$C^6H^5 - AzH - Az = \langle\quad\rangle = AzH,$$

d'avoir pour chaleur de combustion $1581^{Cal},6$ ou un nombre très voisin. Dans l'état actuel de nos connaissances thermiques, on ne saurait affirmer une telle impossibilité; mais il serait bien extraordinaire que deux formes aussi différentes que I et II ne fussent pas différentes thermiquement d'une manière appréciable. Il ne me paraît pas impossible d'ailleurs d'examiner la question expéri-

mentalement, et je me propose d'y revenir ultérieurement.

Un dernier argument en faveur de la formule azoïque est fourni par l'examen du *p.*-diméthylamido-azobenzol; par son mode de formation qui le fait dériver de la diméthylaniline par des réactions à température ordinaire en milieu aqueux, il est extrêmement probable que le composé en question a conservé, dans son groupe azoté, la même disposition que l'amine tertiaire qui lui a donné naissance; son groupe azoté est donc un groupe $Az(CH^3)^2$ et non point un groupe quinonisé $= AzCH^3$ (avec un autre groupe $-\underset{CH^3}{\underset{|}{Az}}-$). Dès lors on peut calculer sa chaleur de combustion théorique, en le considérant comme un azoïque, ce qui donne 1917^{Cal}; or l'expérience a donné $1909^{Cal},6$, qui coïncide avec lui à plus de $\frac{1}{200}$ près et qui, par suite, s'accorde au mieux avec la formule azoïque.

Dans le Tableau qui précède, j'ai indiqué, dans la colonne des valeurs théoriques, celles qu'on obtient en supposant aux composés étudiés la forme azoïque (formule I), et l'on voit combien ces valeurs théoriques s'accordent avec les valeurs expérimentales.

On voit donc, et c'est là un des résultats les plus importants de ce Mémoire, que *les matières colorantes azoïques prises dans leur état actuel et en dehors de toute intervention physique ou chimique, qui pourrait provoquer leur transposition, se présentent comme des azocarbures sur lesquels seraient fixés de véritables groupes* OH *ou* AzH^2 (form. I) *et non comme des composés quinoniques dans lesquels les auxochromes seraient* $= O$ *et* $= AzH$ (form. II).

ÉTUDE SUR LA TAUTOMÉRIE DES DÉRIVÉS DU CYANOGÈNE;

Par M. H. GUILLEMARD.

INTRODUCTION.

La série des dérivés du cyanogène est parmi celles dont l'étude a été le plus féconde en résultats. Trois noms, ceux de Gay-Lussac, Dumas et A. Gautier, dominent son histoire. C'est en 1815 que Gay-Lussac découvrit le cyanogène et introduisit en Chimie la notion de radical; 15 ans après, Dumas préparait les cyanures alcooliques, et, en 1865, M. Gautier obtenait pour la première fois les carbylamines; à côté des dérivés du cyanogène venaient prendre place les dérivés de l'isocyanogène. M. Gautier fit l'étude détaillée des corps de cette série, établit les différences qui les séparent des cyanures de Dumas, fixa leur constitution et en traça une description si complète que l'on n'y a pour ainsi dire rien ajouté depuis son mémorable travail.

L'intérêt de cette découverte consistait sans doute dans la préparation d'une nouvelle série d'isomères; toutefois, cette notion d'*isomérie* était déjà acquise à la Science. C'était d'ailleurs la série du cyanogène qui avait fourni le premier fait de ce genre. Wœhler ayant déterminé en 1823 la composition de l'acide cyanique, Liebig reconnut l'année suivante que l'acide fulminique présente la même composition, et, en 1830, Berzelius créait le mode d'isomérie pour désigner l'état des corps qui, possédant la même composition, présentent des propriétés différentes. On connaissait en 1865 un grand nombre de substances répondant à cette définition, et les carbylamines vinrent se ranger à côté des nitriles dans la famille des *métamères*.

Toutefois l'étude de ces substances devait aider au développement d'une notion nouvelle, la notion de *tautomérie*. C'est en substituant au métal un radical alcoolique dans le cyanure de potassium que Pelouze, puis Dumas, Malaguti et Leblanc préparaient les cyanures de méthyle et d'éthyle. C'est en opérant la même substitution dans le cyanure d'argent que M. Gautier découvrit les isocyanures. Le cyanure de potassium se comporte donc comme s'il répondait à la formule KCN, tandis que le cyanure d'argent devrait être représenté par la formule AgNC. Or, ces deux corps dérivent tous deux de l'acide cyanhydrique; on conclut que cet acide se comporte comme si, suivant la base qui sert à le saturer, il revêtait l'une des deux formes HCN ou HNC. Mais la question est encore plus complexe; en effet, M. Gautier a reconnu que lorsqu'on fait agir sur un cyanure métallique, tel que le cyanure de potassium, un agent d'alcoylation, tel que les sulfovinates, on obtient un mélange de nitrile et de carbylamine. On admit alors que les cyanures métalliques eux-mêmes n'ont pas de structure fixe et que suivant les circonstances de la réaction, deux formules différentes doivent leur être appliquées. C'est cette aptitude que possèdent certains corps à réagir sous plusieurs formes différentes qui a fait naître la notion de tautomérie.

J'exposerai rapidement l'historique de cette question de la tautomérie en insistant particulièrement sur ce qui a trait à l'histoire des dérivés du cyanogène.

Ce mot de tautomérie fut créé par Laar en 1885 (¹). Laar remarque que, si dans l'immense majorité des cas nos formules de constitution expliquent les faits d'isomérie, il y a des cas où l'on sait préparer plus d'isomères que n'en prévoit la théorie, et d'autres cas où la théorie prévoit des isomères qu'on ne peut pas obtenir. Le pre-

(¹) *Ber.*, 1885, p. 648.

mier ordre d'exception a conduit à admettre une isomérie géométrique. Dans les autres cas, plusieurs formules de constitution semblent pouvoir être appliquées *suivant les circonstances* au même corps; c'est ce phénomène que Laar propose de désigner sous le nom de *tautomérie;* les formes tautomères étant celles sous lesquelles la substance considérée est susceptible d'entrer en réaction. C'est ainsi que, en regard de deux séries des nitriles et des carbylamines, on ne connaît qu'un acide cyanhydrique qui réunit en lui-même les deux formes tautomères HNC et HCN. Tels sont les faits; voyons de quelle manière on les a interprétés.

Baeyer avait remarqué en 1882, dans son travail sur l'indigo ([1]), que les deux isomères de l'éthylisatine conduisent à une seule et même isatine, et il avait admis que l'une des deux formes d'isatine est instable et se transforme spontanément dans l'autre. Il avait donné le nom de *pseudoforme* à la substance hypothétique instable, créant ainsi l'hypothèse de la *pseudomérie,* et il expliquait l'existence de cette pseudoforme en supposant qu'un atome d'hydrogène est mobile et que sa soudure à un certain groupe d'atomes entraîne la stabilité de la molécule à l'état libre.

Laar objecta à cette théorie que, en fait, des corps tels que l'acide cyanhydrique se présentent, non pas comme possédant une formule fixe (HCN ou HNC), l'autre formule s'appliquant à une pseudoforme non réalisable, mais bien comme possédant la faculté de réagir suivant les circonstances sous ces deux formes, l'acide cyanhydrique se comportant en présence de potasse, par exemple, comme un nitrile, et en présence d'oxyde d'argent comme une carbylamine; en somme, on ne peut pas admettre comme bonne l'une des formules à l'exclusion de l'autre, puisque,

---

([1]) *Ber.,* t. XVI, 1886, p. 2188.

suivant les cas, l'une et l'autre des deux formules doivent servir à interpréter les faits. Aussi Laar substitua-t-il à l'hypothèse de la pseudomérie la *théorie des oscillations;* il admit que dans l'acide cyanhydrique l'atome d'hydrogène occupe une position instable entre les deux atomes de carbone et d'azote, dans les sphères d'attraction desquels il entre alternativement; on conçoit que, suivant les conditions de réaction, il se fixe soit d'un côté, soit de l'autre. Cette hypothèse des oscillations avait d'ailleurs été invoquée, avant Laar, par Kékulé, le fondateur de l'étude de la structure, dès 1872 (1), pour expliquer la forme unique des dérivés bisubstitués de benzène en positions 1.2 et 1.6.

Dans la série du cyanogène, cette hypothèse devrait d'ailleurs être appliquée, non seulement à l'étude cyanhydrique, mais encore aux cyanures métalliques; on sait, en effet, que le même cyanure donne en général, en présence des agents d'alcoylation, un mélange de nitrile et de carbylamine; il faudrait donc admettre que l'atome métallique y est instable et qu'il oscille entre les atomes de carbone et d'azote pour se fixer sur l'un ou sur l'autre au cours de la réaction.

Du travail de Laar on ne retint guère que le mot de tautomérie qu'il avait créé; quant à l'hypothèse des oscillations, on lui préféra celle de la pseudomérie, sans doute parce qu'on admit difficilement, dans des corps solides comme l'isatine et les cyanures, cette instabilité de structure qui résulterait de l'oscillation d'un atome par rapport à deux groupements atomiques de la molécule. Ce qui le montre bien, ce sont les nombreux Mémoires dans lesquels les auteurs, en présence de formes tautomères, cherchent à déterminer la structure des formes stables. Je citerai à cet égard les travaux de M. Haller sur les dérivés alcoylés

---

(1) *Liebig's Ann.*, t. CLXII, 1872.

des éthers acétylcyanacétiques [1]; ce savant a montré que ces éthers, auxquels leur mode de synthèse permet d'attribuer la formule cétonique $R'CO\overset{CN}{\overset{/}{C}}H - CO^2R$, donnent par l'intermédiaire de leurs dérivés argentiques des composés alcoylés de forme énolique $R'COR''{=}\overset{CN}{\overset{/}{C}}{-}CO^2R$. M. Haller admet que la tautomérisation est due à l'introduction de l'atome d'argent dans la molécule cétonique. Je citerai encore dans le même ordre d'idées les travaux de Claisen [2], Wislicenus [3], Hantzsch [4], Knorr [5], Bouveault et Bongert [6].

C'est à Knorr que nous devons la théorie aujourd'hui généralement adoptée des phénomènes de tautomérie. Mais déjà, en 1876, Bulterow [7], dans son travail sur le diisobutylène, émettait des idées qui ont beaucoup de points communs avec la manière dont on envisage actuellement ces faits. Cet auteur regarde l'acide cyanhydrique comme formé par le mélange de deux molécules HCN et HNC, transformables l'une dans l'autre, l'équilibre du mélange dépendant des conditions de l'expérience.

Cette conception, tombée dans l'oubli, a été reprise par Knorr [8] qui, grâce à l'étude des éthers de l'acide diacétylsuccinique, a donné la preuve expérimentale que certains tautomères peuvent être scindés en deux substances transformables l'une dans l'autre; de telles substances sont appelées *desmotropes* et leur mélange est

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 1221.
(2) *Liebig's Ann.*, t. CCXCI, 1896, p. 25.
(3) *Liebig's Ann.*, t. CCXCI, 1896, p. 147.
(4) *Ber.*, t. XXIX, 1896; t. XXXI, 1898; t. XXXII, 1899.
(5) *Liebig's Ann.*, t. CCCIII, 1898, p. 133.
(6) *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, 1902, p. 1160.
(7) *Liebig's Ann.*, t. CLXXXIX, 1876, p. 77.
(8) *Liebig's Ann.*, t. CCCVI, 1899, p. 344.

dit *mélange allélotrope*. Les quantités des corps en équilibre sont très variables ; dans certains cas, la quantité de l'un des isomères peut être assez faible pour être négligeable vis-à-vis de l'autre ; cette partie du mélange non reconnaissable analytiquement est désignée sous le nom de *pseudoforme* ; on voit que la *pseudomérie* n'est autre chose qu'un cas limite de l'allélotropie.

Des preuves expérimentales nombreuses ont été apportées à l'appui de cette manière de voir et il est certain qu'un grand nombre de substances tautomères sont susceptibles d'être dédoublées en isomères desmotropes. Je citerai encore à cet égard les travaux de M. Haller sur le méthylcyanocamphre [1] qui se laisse dédoubler dans les deux formes tautomères

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l} C\left\langle\begin{array}{l}CH^3\\ CN\end{array}\right. \\ \vert \\ CO\end{array}\right. \quad \text{et} \quad C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l} C-CN \\ \Vert \\ CO\,CH^3\end{array}\right. ;$$

il faut encore citer à cet égard les travaux de Claisen [2] sur le tribenzoylméthane, de Wislicenus [3] sur l'éther formylphénylacétique, et surtout de Hantzsch [4] sur le nitrophénylméthane. Mais dans la très grande majorité des cas on ne connaît pas les isomères desmotropes à l'état libre, et, comme c'est le cas pour l'acide cyanhydrique, on ne les a réalisés que sous forme de dérivés (nitriles et carbylamines). Knorr réserve le nom de *tautomères* à ces substances non actuellement dédoublables en isomères desmotropes, et il les considère comme des mélanges allélotropes.

En somme, pour ce qui concerne les dérivés du cyanogène, nous sommes conduits à admettre que l'acide

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 690.
(2) *Liebig's Ann.*, t. CCXCI, 1896, p. 25.
(3) *Liebig's Ann.*, t. CCXCI, 1896, p. 147.
(4) *Ber.*, t. XXXII, 1899, p. 575.

cyanhydrique est un mélange allélotrope des deux isomères desmotropes HCN et HNC. Les cyanures métalliques eux-mêmes seraient formés d'un mélange de molécules appartenant aux deux types MCN et MNC.

Cette manière de voir qui paraît aujourd'hui généralement adoptée a été, dans ces dernières années, battue en brèche par Nef dans une série de Mémoires importants qu'il a consacrés à l'étude des propriétés du carbone divalent et en particulier à la chimie des dérivés de l'isocyanogène (1). Nef soutient, à l'aide de faits nombreux, cette opinion que l'acide cyanhydrique et ses sels sont des dérivés de l'isocyanogène. Que l'acide cyanhydrique soit en réalité un acide isocyanhydrique, cela résulte pour lui des faits suivants. L'analogie est complète entre l'acide prussique et ses sels d'une part et l'acide fulminique et ses sels d'autre part; or, ces derniers sont certainement des dérivés de l'isocyanogène, l'acide fulminique ayant pour formule $OH - N = C$; c'est à la présence du carbone bivalent dans leur molécule que ces corps doivent leur ressemblance. C'est grâce à la présence de ce carbone bivalent que Nef a pu préparer les corps suivants :

Le cyanimidocarbonate d'éthyle. $H - N = C\begin{cases} OC^2H^5 \\ CN \end{cases}$

L'imidocarbonate d'éthyle.... $H - N = C\begin{cases} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{cases}$

Le diimidoxalate d'éthyle..... $\begin{cases} H - N = C - OC^2H^5 \\ \quad\quad\quad\;\, | \\ H - N = C - OC^2H^5 \end{cases}$

La cyananiline (2)............ $\begin{cases} H - N = C - AzH.C^6H^5 \\ \quad\quad\quad\;\, | \\ H - N = C - AzH.C^6H^5 \end{cases}$

(1) *Liebig's Ann.*, t. CCLXX, p. 267-335; t. CCLXXX, p. 291-342; t. CCLXXXVII, p. 265-359.

(2) *Liebig's Annalen*, t. CCLXXXVII, p. 265.

Nef rappelle également que le chlorhydrate d'acide cyanhydrique a pour formule $(HNC)^2.3HCl$, formule identique à celle que présentent les chlorhydrates des carbylamines $(RNC)^2.3HCl$.

Si l'on admet cette constitution de l'acide cyanhydrique, les cyanures doivent être également considérés comme des dérivés de l'isocyanogène, et Nef s'est attaché à apporter à l'appui de cette thèse un grand nombre de faits. Il rejette, comme inadmissible, la liaison directe du métal au carbone; il explique par la présence d'un atome bivalent dans sa molécule la grande aptitude à réagir que présente le cyanure de potassium dont certaines réactions ne s'expliquent que dans cette hypothèse; celle par exemple du chlorure de cyanogène en présence de l'alcool

$$KNC \rightarrow KNC\begin{cases} Cl \\ CN \end{cases} \rightarrow KNC\begin{cases} OC^2H^5 \\ CN \end{cases}.$$

Dès lors l'action des iodures alcooliques sur les cyanures s'explique de la façon suivante : ou bien il y a remplacement du métal par un radical alcoolique et c'est une carbylamine qui prend naissance,

$$M - N = C + RI = MI + R - N = C;$$

ou bien, grâce à la présence du carbone bivalent qui en fait une molécule non saturée, le cyanure métallique fixe l'iodure alcoolique pour former une combinaison instable qui se détruit en donnant un nitrile :

$$M - N = C + RI = M - N = C\begin{cases} R \\ I \end{cases},$$

$$M - N = C\begin{cases} R \\ I \end{cases} = MI + R - C \equiv N.$$

Avec certains métaux et dans certaines conditions d'ailleurs indéterminées, l'un et l'autre de ces deux modes de réagir prédomine sur l'autre et donne le sens de la réaction.

Remarquons que, dans cette hypothèse, il n'est plus question de tautomérie, c'est-à-dire d'instabilité moléculaire; les cyanures, en particulier, sont des groupements moléculaires stables dérivés de l'isocyanogène; il en est de même des nitriles et des carbylâmines, et, si ces deux isomères dérivent du même cyanure dans la même réaction, c'est en vertu de deux modes de réagir différents. On voit qu'en substituant à la notion d'instabilité moléculaire celle de variabilité de réaction, Nef ramène les phénomènes de tautomérie à de simples phénomènes d'isomérie.

J'ai pensé qu'une étude précise des réactions d'alcoylation des cyanures métalliques permettrait, sinon de trancher la question, du moins d'apporter des arguments nouveaux à l'appui de l'une des théories dont je viens de résumer les grandes lignes. C'est cette étude que j'ai entreprise et je me propose d'exposer ici les résultats auxquels elle m'a conduit.

Il a fallu tout d'abord instituer un ensemble de méthodes analytiques permettant de doser les nitriles et les carbylamines soit isolément, soit dans un mélange plus ou moins complexe; je décrirai d'abord ces méthodes. Leur recherche m'a conduit à mettre en évidence un certain nombre de propriétés nouvelles des carbylamines; je les exposerai chemin faisant.

Pour la facilité de l'exposition j'ai divisé le présent travail en quatre Chapitres :

I. Méthodes analytiques.

II. Conditions de stabilité des carbylamines.

III. Recherches sur l'alcoylation des cyanures métalliques.

IV. Thermochimie des carbylamines.

Je prie mon savant maître, M. le professeur Armand Gautier, de recevoir ici l'hommage de ma sincère reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il a soutenu

mes efforts et m'a guidé dans mes recherches. J'adresse également mes remercîments à M. le professeur Haller pour les conseils qu'il a bien voulu me donner.

CHAPITRE I.

Méthodes analytiques.

Pour instituer et contrôler les méthodes de dosage, j'ai dû me procurer à l'état de pureté les nitriles et les carbylamines.

Deux réactions donnent naissance aux carbylamines, celle du cyanure d'argent sur les iodures alcooliques (A. Gautier) et celle du chloroforme sur les amines primaires en présence de la potasse (Hofmann). La première donne avec le rendement théorique les carbylamines acycliques ; elle s'applique également à la préparation des carbylamines cycliques dans lesquelles le radical — N = C est fixé sur une chaîne latérale, mais elle ne permet pas de fixer ce radical sur le noyau benzénique. La réaction d'Hofmann ne donne aucun rendement dans la série acyclique, où elle ne saurait constituer qu'un moyen de diagnose des amines primaires ; dans la série cyclique, elle permet d'obtenir, avec un faible rendement et difficilement à l'état de pureté, les carbylamines dont le groupement fonctionnel est fixé sur le noyau. Je me suis toujours adressé au procédé de préparation indiqué par M. Gautier. Au point de vue de la pureté du produit obtenu, M. Gautier avait déjà remarqué que, parfois, au bout d'un certain temps, les carbylamines se colorent en jaune. J'ai moi-même observé le fait et vu se développer au bout d'un temps variable, sur certains échantillons, une coloration pouvant aller jusqu'au rouge. Préoccupé surtout, au point de vue analytique, de la pureté du

corps, j'ai cherché la raison de ce phénomène. Il ne s'agit pas là d'une oxydation spontanée en présence de l'oxygène de l'air; le phénomène se produit même en présence d'un gaz inerte et l'expérience directe m'a montré que l'éthylcarbylamine n'absorbe pas l'oxygène à la température ordinaire; cette absorption ne se produit nettement qu'à partir de 100° (¹). Il m'a paru que l'on pouvait en revanche incriminer la polymérisation spontanée, et avec d'autant plus de raison que j'avais eu l'occasion d'observer avec quelle rapidité se polymérise spontanément la phénylcarbylamine; ce liquide, incolore au moment de sa préparation, se colore rapidement en bleu; en moins d'une heure il est d'un bleu foncé; au bout d'une semaine il est transformé en un liquide visqueux de couleur sombre; au bout de quelques mois la masse est transformée en une résine d'un brun foncé. J'avais observé d'ailleurs que l'éthylcarbylamine colorée en rose laisse quand on la distille un résidu solide de couleur rouge qui pouvait être un polymère; mais, ayant réussi à réunir une certaine quantité de ce corps, je constatai qu'il contient de l'iode; il était dès lors vraisemblable qu'il provenait de l'action lente sur la carbylamine d'une petite quantité d'iodure d'éthyle qu'elle contenait comme impureté. Il m'importait beaucoup d'obtenir des carbylamines complètement exemptes d'iode; j'y suis arrivé de la façon suivante : la masse cristalline ou pâteuse qui résulte de l'action de l'iodure alcoolique sur le cyanure d'argent doit être à plusieurs reprises broyée au mortier avec de l'éther. Après lavage, la masse est introduite dans un ballon que l'on chauffe au bain-marie vers 50° en faisant passer un courant d'air qui

---

(¹) J'ai vu au cours de ces recherches que les vapeurs d'éthylcarbylamine mélangées à l'oxygène détonent avec une extrême violence au contact d'une flamme.

entraîne l'éther. Il est important, d'autre part, de ne pas prolonger la réaction jusqu'à coloration brune du mélange; il se forme, en effet, un dérivé iodé de la carbylamine, peu soluble dans l'éther et qui pendant la distillation dégage un peu d'iodure alcoolique. Après élimination de l'éther, il ne reste plus qu'à introduire le cyanure de potassium et l'eau destinés à provoquer la décomposition de la combinaison argentique. La carbylamine séchée sur de la baryte est tout à fait pure et reste indéfiniment incolore même au contact de l'air. Il est à remarquer d'ailleurs que, si l'on distille de la carbylamine colorée, le distillat incolore ne tarde pas à se colorer à nouveau; il n'existe qu'un moyen de purifier la carbylamine impure, c'est de la combiner à nouveau au cyanure d'argent et de laver à l'éther la combinaison obtenue. Je reviendrai plus loin sur les combinaisons que forment les carbylamines avec les iodures alcooliques.

Les nitriles ont été obtenus par distillation d'un mélange de cyanure de potassium et de sulfovinate de potassium, et le produit brut purifié par la méthode indiquée en 1869 par M. Gautier [1], et avantageusement modifiée depuis par MM. Hanriot et Bouveault [2]. On obtient ainsi un corps tout à fait pur.

En possession de matières premières rigoureusement pures, j'ai pu aborder le problème de leur dosage. Je décrirai successivement :

Le dosage des carbylamines;

Le dosages des nitriles;

Le dosage des deux isomères dans leur mélange;

Le dosage des deux isomères dans le mélange complexe qui résulte de l'action d'un iodure alcoolique sur un cyanure métallique.

---

(1) *Bull. Soc. chim.* t. IX, p. 12.

(2) *Id.*, t. I, p. 170.

1. — Dosage des carbylamines.

On peut effectuer ce dosage par plusieurs méthodes; quoique l'une d'elles m'ait servi presque exclusivement, je les décrirai toutes parce que certaines d'entre elles sont fondées sur des réactions nouvelles des carbylamines et que je les ai utilisées dans quelques cas particuliers.

On peut doser dans la carbylamine soit l'azote, soit le carbone divalent, ou bien recourir pour effectuer le dosage à l'action des solutions aqueuses d'acide oxalique.

Dosage de l'azote.

M. Gautier a montré que les acides minéraux agissant sur les carbylamines en présence de l'eau les dédoublent en acide formique et sel de l'amine correspondante. Si, en effet, à de l'eau additionnée d'une petite quantité d'éthylcarbylamine on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique, on observe une réaction accompagnée d'un dégagement de chaleur considérable et le liquide se colore légèrement en jaune; au bout de quelques instants toute odeur de carbylamine a disparu et l'on perçoit nettement l'odeur piquante de l'acide formique. Il semble donc qu'il suffise d'alcaliniser le liquide et de le distiller pour recueillir l'éthylamine dans une solution acide titrée permettant de la doser. En réalité, il est impossible de recueillir ainsi la quantité d'éthylamine correspondant à la carbylamine décomposée, ce que j'attribue à ce que, par l'action de l'acide sulfurique, la transformation de la carbylamine en amine n'est pas intégrale; il se forme toujours une certaine quantité d'éthylformiamide, corps intermédiaire, susceptible, il est vrai, de se transformer en amine et acide formique sous l'influence de la potasse, mais dont le dédoublement est progressif et peut rester incomplet.

On obtient, au contraire, d'excellents résultats en transformant en ammoniaque tout l'azote de la carbylamine. Il suffit, pour cela, après avoir décomposé la carbylamine par l'acide sulfurique étendu, d'additionner le liquide de 10^{cm^3} d'acide sulfurique concentré et d'un globule de mercure, puis de chauffer au bain de sable jusqu'à décoloration complète et dégagement de vapeurs d'anhydride. On termine le dosage en distillant l'ammoniaque, après alcalinisation, dans un appareil de Schlœsing (¹) et la recueillant dans une solution sulfurique titrée, normale ou décime suivant la quantité à doser. Les chiffres suivants montrent que les résultats obtenus sont très précis :

Carbylamine à doser.	Carbylamine trouvée.
g	g
0,4120	0,4097
0,2504	0,2475
0,0813	0,0805

Dosage du carbone divalent.

Ce dosage est fondé sur l'action du brome ou des hypobromites sur les carbylamines en présence de l'eau.

L'atome de carbone divalent des carbylamines peut être saturé [Tcherniack (¹), Nef (²)] par deux atomes d'halogènes. J'ai repris l'étude de cette réaction qui forme la base du procédé de dosage que je vais décrire.

Action du brome sur les carbylamines. — Si l'on mélange directement le brome à l'éthylcarbylamine, la réaction est extrêmement vive et le composé résultant de

(¹) Il importe, avant d'alcaliniser, d'ajouter au liquide un léger excès d'hyposulfite de soude pour précipiter le mercure.

(¹) *Comptes rendus*, 1901, p. 711.

(²) *Loc. cit.*

la combinaison se résinifie. Il faut avoir recours à un dissolvant commun inerte (chloroforme ou sulfure de carbone), soigneusement purifié et desséché; le chloroforme impur renferme des corps tels que l'acide chlorhydrique, l'oxychlorure de carbone, l'éther chloroxycarbonique qui réagissent vivement à froid sur les carbylamines. Si, à 5^g d'éthylcarbylamine dissoute dans 20 fois environ son poids de dissolvant, on ajoute goutte à goutte une solution de 15^g de Br dans son poids du même dissolvant, la couleur du brome n'apparaît dans la liqueur que lorsqu'on a ajouté exactement 1^{mol} de brome à 1^{mol} de carbylamine. La liqueur lavée rapidement avec de l'eau légèrement alcalinisée et séchée sur $CaCl^2$ laisse déposer, si on l'abandonne à l'évaporation dans le vide, des aiguilles incolores ou légèrement jaunâtres. Ce corps est d'une extrême instabilité; au contact de l'air, il répand d'abondantes fumées, attire vivement l'humidité et se décompose en dégageant HBr; conservé en tube scellé, il se colore rapidement en brun. Ce corps fond à 52°-55° en se sublimant partiellement et donnant naissance à un liquide qui distille à la pression ordinaire à 145°-147° sans décomposition notable; mais la moindre surchauffe décompose brusquement le corps, toutes les parois de l'appareil se recouvrent de fines aiguilles incolores ou jaunâtres et il reste un résidu noir résineux. Si, au contraire, on fait le vide dans l'appareil, le liquide distille sans décomposition à 100° sous la pression de 165^{mm} de mercure, à 93° sous la pression de 110^{mm}. Le liquide distillé ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline.

Les dosages du brome dans ce corps sont difficiles à effectuer en raison de son altérabilité. J'ai obtenu les chiffres suivants :

Matière	$0^g,355$
AgBr	$0^g,616$

d'où, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^2H^5NCBr^2$.
Br..................	73,9	74,3

Ce corps pique vivement les yeux et détermine rapidement de la conjonctivite.

Action de l'eau sur le dibromure d'éthylcarbylamine. — Mis au contact de l'eau, les cristaux se résolvent immédiatement en un liquide huileux très dense qui ne tarde pas à dégager de nombreuses bulles de gaz carbonique, tandis que l'eau donne les réactions de l'acide bromhydrique et abandonne par évaporation du bromhydrate d'éthylamine fondant à 151°. La réaction est donc la suivante :

$$C^2H^5-N=C=Br^2+2H^2O=C^2H^5NH^2.HBr+CO^2+HBr.$$

La réaction se fait lentement à froid, plus rapidement à chaud, très rapidement en présence des alcalis.

Action du brome sur l'éthylcarbylamine en présence de l'eau. — Quand on met en présence d'eau de brome une petite quantité de carbylamine, le mélange s'échauffe, se trouble et finalement se décolore. Pour étudier cette réaction sur une quantité notable de matière, j'ai placé une couche d'éthylcarbylamine sur de l'eau distillée dans laquelle j'ai fait passer lentement un courant d'air chargé de vapeurs de brome; dans ces conditions, le liquide s'échauffe et se trouble, la couche de carbylamine disparaît peu à peu, tandis qu'il se forme un liquide huileux très dense qui disparaît à son tour en dégageant des bulles gazeuses. Le liquide évaporé au bain-marie dégage beaucoup d'acide bromhydrique et laisse un résidu de bromhydrate d'éthylamine; quant aux gaz dégagés pendant la réaction, ils sont formés de gaz carbonique et

bromhydrique. La réaction est donc la suivante :

$$C^2H^5-N=C+Br^2+2H^2O=C^2H^5NH^2.HBr+CO^2+HBr.$$

On voit que, en présence de l'eau, le brome dégage, sous forme de gaz carbonique, le carbone divalent de la carbylamine.

J'ai pensé à utiliser cette réaction pour le dosage des carbylamines, qui se trouve ainsi ramené à un dosage d'acide carbonique. Toutefois, la lenteur de la réaction à froid, les inconvénients qui résultent de l'emploi du brome m'ont conduit à substituer à celle du brome l'action des hypobromites.

Action des hypobromites alcalins sur les carbylamines. — Quand on mélange à de la carbylamine une solution alcaline d'hypobromite de soude, celle-ci se décolore immédiatement et le liquide s'échauffe fortement. Le même phénomène se reproduit à chaque addition d'hypobromite jusqu'à disparition de toute odeur de carbylamine. Si l'on continue à ajouter de la solution d'hypobromite, la liqueur se décolore lentement à froid, plus rapidement à chaud en dégageant de nombreuses bulles de gaz et de l'éthylamine. Lorsque la réaction est terminée, si l'on additionne le liquide d'un excès d'acide chlorhydrique, il se dégage une grande quantité de gaz carbonique ; ce gaz produit au cours de la réaction avait été retenu sous forme de carbonate alcalin. Quant au gaz dégagé pendant la réaction, c'est de l'azote provenant de l'action de l'hypobromite sur l'éthylamine formée. On a donc

$$(1)\quad C^2H^5NC+BrONa+H^2O=NaBr+CO^2+C^2H^5NH^2,$$

$$(2)\quad 2C^2H^5NH^2+2BrONa=2NaBr+2C^2H^5OH+H^2O+N^2.$$

La réaction (1) a lieu en deux phases ; en effet, si l'on se sert d'une solution d'hypobromite additionnée d'eau

de baryte, on constate qu'il ne se forme d'abord aucun précipité et, si la réaction a eu lieu sans élévation de température, on peut extraire de la liqueur, à l'aide de l'éther, une petite quantité d'un liquide à odeur irritante.

Une expérience faite avec 10^g d'éthylcarbylamine m'a permis d'isoler 2^{cm^3} environ de ce liquide qui distille entre 55° et 60°; la première portion distillée additionnée d'ammoniaque s'y dissout immédiatement et laisse, par évaporation, un corps cristallisé, soluble dans l'alcool et fondant à 92°, point de fusion de l'éthylurée. La deuxième portion du distillat a servi à faire un dosage d'azote qui a donné les résultats suivants :

Poids de matière.................	$0^g,6332$
Azote trouvé....................	$0^g,1237$

	Trouvé.	Calculé pour C^2H^5NCO.
Azote pour 100.....	19,53	19,71

Il est donc certain que le liquide qui prend naissance dans cette réaction n'est autre que l'éther cyanique ; l'hypobromite agit dans une première phase comme oxydant vis-à-vis de la carbylamine

$$C^2H^5NC + BrONa = NaBr + C^2H^5NCO;$$

la potasse dédouble, d'ailleurs, rapidement l'isocyanate en acide carbonique et éthylamine. La réaction est rapide, quantitative ; elle ramène le dosage des carbylamines à un dosage d'acide carbonique.

La réaction (2) est telle que pouvait le faire prévoir la parenté de l'éthylamine et de l'ammoniaque. Il semble d'ailleurs que dans ce cas également la réaction comprenne deux phases; si, en effet, on ajoute à une solution de chlorhydrate d'éthylamine une petite quantité d'hypobromite de soude, il se fait immédiatement un précipité jaune, mais

peu à peu un dégagement gazeux se produit en même temps que le précipité disparaît; finalement la liqueur s'éclaircit complètement. Le même phénomène se produit à chaque addition d'hypobromite jusqu'à destruction complète de l'amine; il y a donc vraisemblablement formation d'un dérivé d'addition insoluble qui se décompose avec dégagement d'azote. Si on neutralise la liqueur et distille, il est facile de déceler dans les premières portions par la formation d'iodoforme la présence d'alcool ou d'un de ses dérivés d'oxydation (1).

Toutefois l'azote n'est pas complètement éliminé à l'état gazeux dans cette réaction. Si, après avoir additionné une solution de chlorhydrate d'éthylamine d'un excès d'hypobromite, on distille, le distillat contient toujours une petite quantité d'un corps azoté qui, chauffé en tube scellé en présence d'acide sulfurique, donne de l'ammoniaque, et qui est vraisemblablement du nitrile; on sait d'ailleurs que dans certaines conditions ces corps prennent naissance par l'action du brome sur les amines primaires en milieu alcalin :

$$C^2H^5NH^2 + Br^5 + 4KOH = 4H^2O + 4KBr + CH^3CN.$$

Quoi qu'il en soit, cette réaction se prête fort bien au dosage des carbylamines. La technique du dosage est la suivante :

---

(1) J'ai examiné comment se comportent quelques amines grasses en présence du réactif à l'hypobromite. Avec la méthylamine la réaction est immédiate; le précipité qui se forme disparaît instantanément en dégageant de l'azote; le phénomène est comparable à celui qu'on observe avec l'ammoniaque. Ce fait est à noter parce qu'on a voulu faire de l'hypobromite sodique un réactif différentiel entre l'ammoniaque et les amines primaires. La réaction est également très rapide avec l'éthylène diamine. Avec la diéthylamine, la liqueur se trouble et laisse déposer un liquide jaune très dense et stable même chaud. La triéthylamine et les sels de tétréthylammonium ne donnent aucune réaction.

On prépare le réactif en dissolvant 5^{cm^3} de brome dans un mélange de 50^{cm^3} de lessive de soude et 100^{cm^3} d'eau distillée; il faut éviter toute élévation de température; on additionne la liqueur ainsi obtenue de 20^{cm^3} d'une solution saturée d'hydrate de baryte et on laisse déposer; on obtient ainsi une liqueur jaune, limpide, complètement exempte de carbonates. On ajoute ce réactif à la carbylamine à doser jusqu'à ce que la coloration jaune persiste; toute odeur de carbylamine a disparu; on chauffe à 100° au bain-marie pendant 10 minutes; il suffit ensuite d'étendre d'eau et de précipiter l'acide carbonique à l'état de carbonate de baryum qu'on recueille et qu'on pèse. Voici quelques-uns des chiffres obtenus dans les expériences de contrôle :

Carbylamine à doser.	Poids de CO^3Ba.	Carbylamine trouvée.	Erreur pour 100.
g 0,3870	g 1,3969	g 0,3899	g 0,7
0,2536	0,9141	0,2552	0,6
0,6320	2,2653	0,6324	0,06
0,1295	0,4660	0,1301	0,4
0,3108	1,1168	0,3118	0,03

La légère erreur en plus que l'on constate toujours tient à ce qu'il est impossible d'empêcher pendant la filtration l'accès de l'air et la formation d'une petite quantité de carbonate de baryum.

Dosage à l'aide de l'acide oxalique.

M. Gautier a montré que les carbylamines en réagissant sur les acides organiques les déshydratent et mettent l'anhydride en liberté. Hofmann a vu que la phénylcarbylamine, agissant sur l'acide oxalique dont l'anhydride n'est pas stable, dégage un mélange de gaz carbonique et d'oxyde de carbone. Il en est de même des carbylamines

acycliques; en effet, si l'on verse un peu d'éthylcarbylamine sur des cristaux d'acide oxalique, on provoque un dégagement gazeux analogue à celui que l'on produit en versant un acide sur un carbonate. J'ai trouvé, chose inattendue, que cette déshydratation de l'acide oxalique se produit même au sein de l'eau. En effet, si l'on ajoute de l'éthylcarbylamine à une solution d'acide oxalique, il y a immédiatement dégagement d'un gaz qui est formé de volumes sensiblement égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique; la plus grande solubilité de ce dernier gaz fait que l'on trouve un léger excès d'oxyde de carbone. Il suit de là que l'anhydride oxalique n'est même pas stable en présence de l'eau.

Pour étudier quantitativement cette réaction et l'utiliser pour le dosage des carbylamines, j'ai opéré de la façon suivante : à la tubulure latérale d'un ballon à rectifier on adapte un tube en caoutchouc, muni d'une pince, qui permet d'y faire et d'y maintenir le vide; un tube à brome plongeant jusqu'au fond permet d'introduire la carbylamine à doser. Le ballon doit être d'un volume suffisant pour conserver un vide partiel même après dégagement total des gaz (1^g de carbylamine dégage environ 600^{cm^3} de gaz). On place dans le ballon des cristaux d'acide oxalique et l'on fait le vide à l'aide d'une trompe. On introduit la solution de carbylamine en évitant toute rentrée d'air et l'on agite vivement. Il suffit pour doser le gaz carbonique formé de faire passer dans le ballon un courant d'air exempt d'acide carbonique et d'absorber ce gaz, après dessiccation, dans des barboteurs à potasse.

En opérant ainsi j'ai obtenu les nombres suivants :

Carbylamine employée.	CO^2 dosé.	CO^2 pour 100 de carbylamine.
g 0,4525	g 0,276	g 61,01
0,5630	0,336	59,80
0,6360	0,383	60,30

Il suit de là que 4^{mol} de carbylamine dégagent 3^{mol} de gaz carbonique, ou, ce qui revient au même, décomposent 3^{mol} d'acide oxalique [1]. Il est vraisemblable qu'il se forme une combinaison instable de formule

$$(RNC)^4(C^2O^4H^2)^3,$$

tout à fait analogue à celle que forment les hydracides

$$(RNC)^2(HX)^3.$$

Ce procédé de dosage est exact, mais plus long et plus délicat que les précédents. Je me suis servi presque exclusivement du dosage d'azote.

II. — Dosage des nitriles.

Ce dosage se ramène à un dosage d'ammoniaque après hydrolyse complète en présence d'un acide.

En pratique, le dédoublement intégral des nitriles m'a présenté quelques difficultés. Si l'on porte à l'ébullition dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux un poids connu de propionitrile en présence d'un excès d'acide sulfurique dilué, on observe que le dédoublement est très lent, irrégulier et jamais intégral. Voici quelques données à cet égard :

Quantité de nitrile employée.	Quantité d'acide.	Durée de l'ébullition.	Nitrile dédoublé.
g		h m	g
0,4329	50^{cm^3} SO^4H^2 à 2 p. 100	2.30	0,1492
0,5485	» 2 »	3	0,3245
0,3298	» 5 »	3	0,2957
0,6273	» 20 »	4	0,1621
0,9572	» 50 »	5	0,8632
0,6614	» 50 »	5.30	0,5375
0,7589	» 50 »	7	0,7291

[1] La formule de la réaction est la suivante :

$$4RNC + 3C^2O^4H^2 + H^2O = 4RNCHOH + 3CO + 3CO^2.$$

Le dédoublement du nitrile est d'autant plus complet que l'acide est plus concentré et la réaction plus longtemps continuée; il n'est d'ailleurs proportionnel ni à la quantité d'acide ni au temps. Cela tient évidemment à ce que le nitrile, plus volatil que la solution acide, ne reste pas en contact avec cette solution, l'ébullition ayant pour effet de le maintenir presque constamment dans le réfrigérant. D'ailleurs le réfrigérant fractionne les vapeurs qu'il condense, celles du nitrile vont mouiller le tube à un niveau que n'atteint pas l'eau; il suit de là qu'une portion du nitrile est perdue. Quoi qu'il en soit, l'expérience montre qu'il faut renoncer à pratiquer par cette technique l'hydrolyse totale des nitriles en vue de l'analyse, au moins pour ce qui concerne ceux dont le point d'ébullition est inférieur à 100°.

Il en va tout autrement si l'on opère en tube scellé; le dédoublement est rapide et intégral; c'est ce que font voir les expériences suivantes :

Propionitrile. employé.	Quantité d'acide.	Température.	Durée de l'expérience.	Nitrile dédoublé.
g	cm³	°	h	g
0,3520	10 à 10 p. 100	150	2	0,3230
0,4330	10 à 20 »	»	3	0,4280
0,2110	10 à 50 »	»	»	0,2100
0,2532	» »	»	»	0,2500
0,2849	» »	»	»	0,2820

On peut conclure de ces chiffres que, à part une erreur en moins qui est au maximum de 1,2 pour 100, le nitrile est complètement dédoublé au bout de 3 heures à 150° en présence d'acide à 50 pour 100. L'erreur constatée est inévitable toutes les fois qu'on manie un liquide volatil.

Il suit de là que, pour doser une petite quantité de nitrile en solution aqueuse, il suffit de l'additionner de 10^{cm^3} d'acide sulfurique à 50 pour 100, de maintenir le mélange à 150° pendant 3 heures et de doser l'ammoniaque dans la liqueur.

III. — Dosage des nitriles et des carbylamines dans leur mélange.

Le dosage repose sur ce fait que les nitriles ne sont attaqués à froid ni par les acides minéraux dilués, ni par le brome ou les hypobromites, ni par l'acide oxalique, tandis que dans les mêmes conditions ces réactifs décomposent les carbylamines.

Dosage à l'aide des acides minéraux.

Si à un mélange de nitrile et de carbylamine on ajoute une petite quantité d'acide sulfurique et que l'on distille après disparition de toute odeur de carbylamine, le nitrile passe seul à la distillation et il passe intégralement; les nitriles plus volatils que l'eau peuvent en effet être distillés en présence des acides étendus sans décomposition notable. Ainsi se trouve réalisée la séparation des deux isomères dont il est aisé de doser l'azote comme il a été indiqué précédemment.

Voici les chiffres obtenus dans l'une des nombreuses analyses de contrôle qui ont été effectuées. Le mélange suivant :

	g
Propionitrile	0,3109
Éthylcarbylamine	0,2153
Eau	10

a été additionné de 20^{cm^3} d'une solution d'acide sulfurique à 20 pour 100 (l'addition d'acide dilué a l'avantage de ne pas déterminer d'élévation sensible de température et de diminuer les pertes par volatilisation); toute odeur de carbylamine ayant disparu, on a distillé la moitié du liquide et dosé, comme il a été indiqué précédemment, dans le distillat, le nitrile et, dans le résidu, la carbylamine; ces dosages ont donné les chiffres suivants :

	g
Propionitrile	0,3052
Éthylcarbylamine	0,2095

Dosage à l'aide de l'acide oxalique.

L'action de l'acide oxalique sur le mélange des deux isomères peut être utilisée pour leur dosage. Il suffit en effet, la réaction terminée, de fixer l'acide carbonique dégagé en introduisant dans le ballon une solution de soude exempte de carbonates et de distiller. Un dosage d'acide carbonique effectué comme il a été indiqué fixe la quantité de carbylamine décomposée. Quant au distillat, il contient le nitrile et de l'éthylamine. Il faut tout d'abord doser cette dernière; à cet effet on additionne la liqueur d'un volume connu d'acide sulfurique titré dont on titre l'excès à l'aide d'une solution de soude correspondante. Un dosage d'azote, après hydrolyse en tube scellé, donne l'azote total d'où il suffit de retrancher l'azote de l'éthylamine pour avoir l'azote du nitrile.

Dosage à l'aide des hypobromites.

J'ai vérifié que, en présence de l'eau, les nitriles ne dégagent aucun gaz sous l'influence du brome et ne sont pas attaqués par les hypobromites. On ne peut toutefois se servir de cette réaction pour en effectuer le dosage en présence des carbylamines; j'ai trouvé en effet (*voir* p. 18) que l'action des hypobromites sur les carbylamines donne naissance non seulement à de l'éthylamine dont il serait aisé de tenir compte, mais encore à une petite quantité d'un liquide azoté qui est vraisemblablement un nitrile et qu'il est impossible, en tous cas, de séparer du nitrile à doser. Cette réaction permet donc de doser les carbylamines en présence des nitriles, mais non les nitriles en présence des carbylamines.

IV. — Dosages des nitriles et des carbylamines dans le mélange complexe qui résulte de l'action d'un iodure alcoolique sur un cyanure métallique.

Quand on fait agir de l'iodure d'éthyle sur un cyanure métallique, il se forme en général un mélange du nitrile et de la carbylamine correspondants. La carbylamine formant des combinaisons plus ou moins stables avec les cyanures autres que les cyanures alcalins, on doit ajouter pour la déplacer une solution de cyanure de potassium et distiller. Il passe à la distillation un liquide aqueux contenant le *nitrile*, la *carbylamine*, de l'*ammoniaque*, de l'*acide cyanhydrique* et l'*iodure d'éthyle* qui n'a pas réagi. Tel est le mélange dans lequel il faut doser le nitrile et la carbylamine.

L'acide cyanhydrique provient de ce que le cyanure de potassium est hydrolysé par simple ébullition en présence de l'eau ; toutefois, si l'on alcalinise sa solution avec un peu de potasse, la quantité qui distille est extrêmement faible ; elle est absolument nulle après une deuxième distillation en présence de potasse. D'autre part, ni le nitrile ni la carbylamine ne sont attaqués d'une façon notable par l'alcali pendant la durée de la distillation. Il convient donc, pour éliminer l'acide cyanhydrique, de ne distiller qu'après alcalinisation par la potasse.

L'ammoniaque provient également de l'action de l'eau sur le cyanure de potassium pendant la distillation ; sa présence ne peut pas être évitée ; de plus, la distillation en présence d'un alcali en augmente notablement la quantité. Si l'on emploie pour fixer la carbylamine un acide minéral, cet acide fixera en même temps l'ammoniaque, d'où la nécessité de doser préalablement cette dernière substance. Or ce dosage peut se faire volumétriquement en présence de la carbylamine. En effet, si l'on mesure deux volumes égaux de la même solution ammoniacale et

qu'on les titre avec de l'acide sulfurique normal après avoir additionné l'une des portions d'une quantité quelconque de carbylamine, on trouve deux résultats identiques. Ce fait s'explique aisément; d'un côté, en effet, les carbylamines sont des corps neutres au tournesol; d'un autre côté, leur décomposition par les acides minéraux comprend les deux phases suivantes :

$$\mathrm{RNC + SO^4H^2 + H^2O = RNCH.OH + SO^4H^2},$$
$$\mathrm{2\,RNCHOH + SO^4H^2 + 2\,H^2O = SO^4(NH^3R)^2 + 2\,HCO^2H}.$$

Les formiamides étant des corps neutres, on voit qu'en aucun cas le degré d'acidité d'une solution d'acides minéraux n'est modifié par l'addition d'une quantité quelconque de carbylamine. Il suffira donc, dans le cas qui nous occupe, pour connaître la quantité d'ammoniaque contenue dans le mélange, d'en faire le dosage volumétrique avec de l'acide sulfurique normal. Il y aurait toutefois quelque inconvénient à opérer ainsi. Sans compter les pertes par volatilisation pendant le titrage, il serait très pénible d'effectuer cette opération en présence de carbylamine libre; aussi je préfère ajouter immédiatement à la liqueur un volume connu d'acide sulfurique normal en en mettant un léger excès; au bout de quelques instants toute odeur a disparu et il ne reste plus qu'à titrer à l'aide de soude normale l'acide non saturé. Quelle que soit la technique suivie, on voit qu'il est facile de déterminer la quantité d'ammoniaque contenue dans la liqueur; soit q la quantité d'azote correspondante. Après avoir acidulé la liqueur avec de l'acide sulfurique, si l'on distille, on a un distillat renfermant les parties volatiles et un résidu. Le distillat contient tout le nitrile et l'iodure d'éthyle; on peut y doser le nitrile comme il a été indiqué, sans s'occuper de l'iodure qui ne gêne pas le dosage. Le résidu contient du sulfate d'ammonium et du sulfate d'éthylamine; on y dose l'azote total; soit q' la quantité d'azote

total; $q - q$ représentera l'azote de la carbylamine. Voici quelques-uns des résultats obtenus dans les expériences de contrôle :

	Première expérience.		Deuxième expérience.	
	A doser.	Trouvé.	A doser.	Trouvé.
	g	g	g	g
Carbylamine.......	0,6690	0,6600	0,4392	0,4360
Nitrile.............	0,6940	0,6867	0,8930	0,8890
C^2H^5I.............	1,3250	»	2,6320	»
Ammoniaque.......	4 gouttes	»	10 gouttes	»
Eau...............	20^{cm^3}	»	20^{cm^3}	»

C'est à l'aide de cette méthode que j'ai effectué la plupart des dosages; elle permet de doser de petites quantités de nitrile et de carbylamine avec une erreur en moins qui ne dépasse pas 2 pour 100. Il est impossible, je crois, de trouver une solution plus approchée d'un problème aussi complexe.

L'action de l'acide oxalique sur le mélange précédent permet également de réaliser le dosage; il suffit de doser l'ammoniaque dans le distillat qui renferme le nitrile.

L'action des hypobromites alcalins permet seulement le dosage de la carbylamine.

CHAPITRE II.

Conditions de stabilité des carbylamines.

Au cours des expériences que j'ai faites pour étudier l'action des agents d'alcoylation sur les cyanures métalliques, j'ai observé un certain nombre de faits de prime abord difficiles à expliquer. Je citerai les suivants : l'iodure d'éthyle réagissant sur le cyanure de potassium ne donne que du nitrile propionique, tandis que le sulfovinate de potassium donne, avec le même cyanure, une forte proportion de carbylamine; d'autre part, l'iodure d'éthyle réagissant sur le cyanure d'argent donne uniquement de

la carbylamine, tandis que le sulfovinate ne donne aucune trace de carbylamine, quoique la réaction s'effectue très facilement. Le problème devenait dès lors très complexe; il semblait, en effet, que la production soit de nitrile, soit de carbylamine dépendît non seulement de la nature du cyanure, mais encore de celle de l'agent d'alcoylation.

En étudiant ces faits de plus près, j'ai été conduit à admettre que toutes les fois que les carbylamines n'apparaissent pas dans l'alcoylation d'un cyanure on doit attribuer ce fait à ce que, dans les conditions de l'expérience, la carbylamine formée n'est pas stable. J'ai été amené à cette conclusion par l'examen détaillé des conditions de stabilité des carbylamines, et ce sont les résultats de cette étude que je vais exposer.

Les carbylamines, par suite de la présence dans leur molécule d'un atome de carbone divalent, réagissent avec une extrême facilité sur un grand nombre de corps simples ou de fonctions plus ou moins complexes, et leur faculté de réagir est telle que les circonstances dans lesquelles elles demeurent inaltérées sont en somme fort peu nombreuses.

J'indiquerai rapidement les corps avec lesquels les carbylamines sont aptes à se combiner. L'hydrogène naissant se fixe sur la phénylcarbylamine pour donner de la monoéthylaniline. Les halogènes se fixent à froid avec une grande énergie sur les carbylamines pour donner des corps de formule $R - N = C = X^2$, susceptibles de former des guanidines par action des amines (Tcherniak, Nef, moi-même). L'oxygène se fixe également pour donner les éthers isorganiques (Gautier). Le soufre donne des sénévols (Nef) et l'hydrogène sulfuré des corps de formule

$$R - N = S \begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown SH \end{matrix}$$

(Hofmann, Nef). Les acides minéraux et organiques attaquent énergiquement les carbylamines. Les amines s'y

fixent également (Weith), ainsi que le phosgène, le chlorure d'acétyle, le chlorure de benzoyle, l'éther chloroxycarbonique (Nef). Je signalerai encore que les carbylamines se combinent au sélénium, aux mercaptans, aux aldéhydes, aux cétones; ces réactions sont susceptibles sans doute de conduire à des synthèses intéressantes, mais j'ai dû renoncer à faire leur étude devant l'impossibilité de préparer et de manipuler dans un laboratoire de notables quantités de corps aussi toxiques que les carbylamines.

J'ai, par contre, étudié avec détail l'action sur les carbylamines des corps en présence desquels elles se trouvent quand elles prennent naissance dans l'alcoylation des cyanures métalliques, c'est-à-dire les iodures alcooliques et les cyanures métalliques; enfin les carbylamines sont aptes à s'unir à elles-mêmes, à se polymériser, comme l'a fait voir M. Gautier. Je vais exposer les résultats que j'ai obtenus en étudiant l'action de l'iodure d'éthyle, des cyanures métalliques, la polymérisation et l'isomérisation des carbylamines.

ACTION DE L'IODURE D'ÉTHYLE SUR LES CARBYLAMINES.

M. Gautier a montré que les carbylamines se combinent facilement aux iodures alcooliques pour donner des corps solubles dans l'eau, dont il n'a pas poursuivi l'étude, mais qu'il supposait être des iodures de carbylammonium. Cette question a été reprise par Nef (1) qui, chauffant de la phénylcarbylamine avec de l'iodure d'éthyle à 100°, n'obtint aucun produit d'addition, mais seulement une abondante polymérisation. Luibavin (2) est arrivé à combiner l'éthylcarbylamine avec l'iodure de méthyle; il a ob-

(1) *Loc. cit.*
(2) *Ber. d. deutsche chem. Ges.*, t. XVIII, R., p. 407.

tenu, en chauffant plusieurs heures au bain-marie, un corps impur, de couleur brune, renfermant de l'iode; ce n'était d'ailleurs pas un iodure de méthyléthylcarbylammonium, mais peut-être un mélange de ce dernier corps avec un polymère de l'éthylcarbylamine.

Je suis arrivé à un meilleur résultat en abandonnant très longtemps à la température ordinaire un mélange de carbylamine et d'une petite quantité d'iodure d'éthyle; il s'agissait d'une préparation de carbylamine qui avait été faite sans lavage à l'éther de la combinaison argentique et où une petite quantité d'iodure d'éthyle avait distillé en même temps que la carbylamine. Dans ces conditions, on voit, au bout de quelques jours, le mélange se colorer en jaune, puis en rose, puis en brun rouge. Cette coloration n'est pas due à l'iode libre, car elle ne disparaît pas par agitation avec la potasse. Si l'on distille au bain-marie, on obtient à l'état cristallisé un corps brun qui est la combinaison cherchée. Le liquide distillé, d'abord incolore, ne tarde pas à se colorer de nouveau, et il peut à nouveau fournir le même composé iodé; ce qui indique que la réaction ne s'opère à froid qu'avec une extrême lenteur et ne serait complète qu'au bout d'un temps fort long; mais, dans ces conditions, on évite la polymérisation qui se produit toujours quand on maintient la carbylamine à température élevée pendant un temps prolongé. J'ai pu préparer ainsi une quantité de ce corps suffisante pour faire un dosage d'iode et étudier sommairement quelques-unes de ses propriétés. Il est très soluble dans l'eau et la plupart des solvants organiques; les acides et les alcalis l'attaquent à chaud, ces derniers en dégageant une base volatile qui est de la diéthylamine et laissant un résidu qui contient un peu d'oxalate. Le dosage d'iode (Carius) a donné les résultats suivants :

Substance................	$0^{g},3250$
AzI......................	$0^{g},3932$

d'où, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{25}N^{2}I^{3}$.
I...............	65,40	65,91

Il ne s'agit donc pas d'un iodure de carbylammonium de formule

$$\begin{matrix} C^2H^5 \quad I \\ \diagdown\!\diagup \\ C^2H^5 - N = C \end{matrix} \quad \text{ou} \quad (C^2H^5NC)(C^2H^5I),$$

mais sans doute d'un corps plus complexe répondant à la formule

$$(C^2H^5NC)^2(C^2H^5I)^3$$

que je n'indique que sous réserve, à défaut de données analytiques plus complètes.

Le rapprochement s'impose entre ce corps et le chlorhydrate décrit par M. Gautier :

$$(C^2H^5NC)^2(HCl)^3.$$

Quant à la constitution de ces corps, Nef (1) propose, pour le chlorhydrate, la formule

$$\begin{matrix} H \quad Cl \\ \diagdown\!\diagup \\ C^2H^5 - N = C - H \\ | \\ C^2H^5 - N = C - Cl \\ \diagup\!\diagdown \\ H \quad Cl \end{matrix}$$

Il est donc vraisemblable que, sous l'influence des iodures alcooliques comme en présence des acides halogénés, il y a soudure par le carbone de 2^{mol} de carbylamine pour donner naissance au dérivé iodé

$$\begin{matrix} C^2H^5 \quad I \\ \diagdown\!\diagup \\ C^2H^5 - N = C - C^2H^5 \\ | \\ C^2H^5 - N = C - I \\ \diagup\!\diagdown \\ C^2H^5 \quad I \end{matrix}$$

(1) *Liebig's Ann.*, t. CCLXXXVII, 1895.

Cette formule rendrait compte assez facilement de la présence parmi les produits de dédoublement sous l'influence de la potasse de diéthylamine et d'acide oxalique.

J'ai étudié également l'action de l'iodure d'éthyle sur l'éthylcarbylamine à 100°. A cet effet, j'ai chauffé à 100° en tube scellé, pendant 4 heures, un mélange de 12^g d'iodure d'éthyle et 2^g d'éthylcarbylamine. Au bout de ce temps, le contenu du tube était constitué par un liquide rouge très foncé d'où s'était séparée une masse sirupeuse noire; l'odeur de la carbylamine subsistait encore, indiquant que la réaction n'est pas complète. Cette matière, privée au bain-marie de la carbylamine et de l'iodure d'éthyle en excès, se présente sous l'aspect d'un goudron noir, inodore, très soluble dans l'eau, qu'il colore d'une façon très intense, sans lui communiquer de réaction alcaline. Cette substance est moins soluble dans les alcalis, qui la précipitent partiellement de sa solution aqueuse et l'attaquent à chaud avec dégagement d'éthylamine. Elle est, par contre, très soluble dans les acides étendus. Les acides concentrés et chauds la détruisent avec dégagement d'iode. Elle se dissout très peu dans l'éther et le benzène, mais facilement dans l'alcool et le chloroforme. J'y ai dosé l'azote et l'iode; les dosages m'ont donné les résultats suivants :

I.	Substance..............	0^g,2500
	AgI....................	0^g,1794

d'où, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé. pour $(C^2H^5NC)^3C^2H^5I$.
I..............	38,80	39,56

II.	Substance..............	0^g,6049
	Nz.....................	0^g,0798

d'où, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $(C^2H^5NC)^3C^2H^5I$.
N.............	13,19	13,08

Il faut donc admettre, soit qu'il s'est formé un corps ayant la constitution ci-dessus, ce qui est peu vraisemblable, soit plutôt qu'il s'agisse d'un mélange du dérivé iodé précédemment décrit et d'un polymère de la carbylamine; je n'ai pu trancher la question. Quoi qu'il en soit, il est important de noter, au point de vue qui nous intéresse ici, que l'éthylcarbylamine se combine à l'iodure d'éthyle lentement à froid, rapidement à 100°, en donnant naissance à un composé qui n'est plus apte à la régénérer.

ACTION DES CYANURES MÉTALLIQUES SUR LES CARBYLAMINES.

C'est à l'état de combinaison argentique RNC.AgCy qu'on obtient les carbylamines quand on les prépare par l'action d'un iodure alcoolique sur le cyanure d'argent, la carbylamine naissante se combinant immédiatement au cyanure d'argent non attaqué. Hofmann a noté, parmi les propriétés caractéristiques des carbylamines, cette aptitude à se combiner immédiatement au cyanure d'argent.

Ce n'est d'ailleurs pas là un fait isolé; tous les cyanures se combinent aux carbylamines, mais l'énergie avec laquelle se produit la réaction et la stabilité du composé obtenu varient beaucoup suivant le cyanure employé. Tous ces composés se dissocient sous l'action de la chaleur et la distillation sèche du dérivé argentique fut le premier procédé employé par M. Gautier pour en séparer les carbylamines; j'ai étudié le résultat de cette dissociation en m'adressant surtout aux cyanures d'argent et de potassium qui sont aux deux extrémités de la série des cyanures.

1. Si l'on ajoute par petites portions des cyanures d'argent à de l'éthylcarbylamine, le cyanure se dissout immédiatement avec un grand dégagement de chaleur en produisant un bruit analogue à celui du fer rouge qu'on plonge dans l'eau; finalement le liquide se prend en un

magma cristallin formé de belles aiguilles prismatiques, incolores et brillantes, dont la composition répond à la formule $C^2H^5NC.AgCy$.

Ce composé est à peu près complètement insoluble dans tous les solvants usuels, sauf dans l'alcool qui en dissout de notables quantités, surtout à chaud. Il est immédiatement décomposé, comme l'a fait voir M. Gautier, par le cyanure de potassium avec mise en liberté de la carbylamine et formation du sel double AgCy.KCy. On tend aujourd'hui à considérer ce sel comme un sel de potassium de l'acide argentocyanhydrique AgCyCyH [Euler (1)]. La combinaison carbylamino-argentique se laisse d'abord saponifier par la potasse avec formation d'alcool; il semble donc que cette combinaison ne soit autre qu'un argentocyanure d'éthyle. Ce fait rend très vraisemblable que le cyanure de potassium, apte à remplacer la carbylamine dans cette molécule, possède lui-même une formule analogue à celle de la carbylamine, je veux dire la formule isocyanique KNC.

J'ai étudié la dissociation de ce composé sous l'action de la chaleur dans deux séries d'expériences différentes.

J'ai soumis à la distillation sèche au bain d'huile, dans un petit ballon à rectifier, 24g du composé argentique obtenu avec l'éthylcarbylamine. A 75° la matière commence à fondre et à 105° la fusion est complète; le ballon contient une huile jaune dont la carbylamine commence à se dégager. A 120°-130° la masse se boursoufle, mousse et la carbylamine distille. On a recueilli séparément en trois portions successives le liquide distillé à des températures graduellement croissantes, et l'on y a dosé la carbylamine et le nitrile. Les résultats obtenus ont été les suivants :

(1) *Ber.*, t. XXXVI, p. 1854.

Températures.	Liquide distillé.	Carbylamine trouvée.	Carbylamine pour 100 de liquide.	Nitrile trouvé.	Nitrile pour 100 de liquide.	$\frac{N}{C}$.
° °	g	g		g		
100-150	0,5180	0,5060	95,8	0,0055	1,06	0,010
150-160	0,3226	0,2970	92,0	0,0135	4,1	0,045
160-220	0,1530	0,0932	60,9	0,0563	36,8	0,604

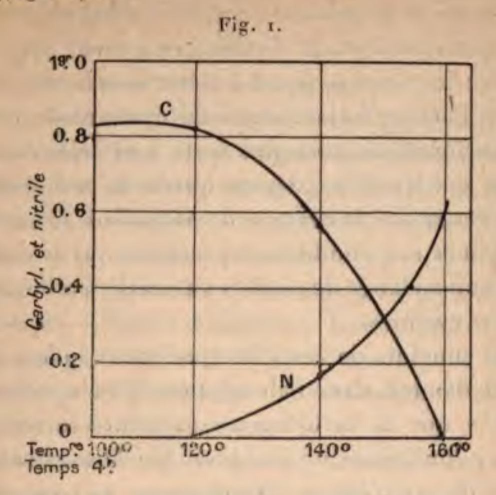
On conclut de ces chiffres que la distillation sèche du composé carbylamino-argentique donne naissance à un mélange de carbylamine et de nitrile dans lequel la proportion de nitrile croît avec la température. La dissociation est très lente à basse température et le rendement total faible (16 pour 100 du rendement théorique).

Dans l'expérience précédente, les produits volatils issus de la décomposition de la combinaison argentique échappent immédiatement par distillation à l'influence de la température qui a déterminé la dissociation. Or, en pratique, quand on fait agir au-dessus de 100° de l'iodure d'éthyle sur un cyanure métallique, ce ne peut être qu'en tube scellé; les conditions sont donc dans ce cas un peu différentes, les produits de la réaction étant maintenus pendant toute sa durée à la température à laquelle elle s'est produite. Pour étudier le phénomène dans ces conditions nouvelles, j'ai enfermé en tubes scellés la combinaison argentique et je l'ai maintenue pendant un temps déterminé à diverses températures; il est évident que par refroidissement la carbylamine mise en liberté et non isomérisée se recombine au cyanure d'argent et qu'il est impossible d'en évaluer la quantité; aussi me suis-je contenté de faire des dosages de nitrile et de carbylamine totale. J'ai obtenu les résultats suivants :

Poids de matière.	Tempéra-tures.	Durée des expé-riences.	Carbyl-amine.	Nitrile.	$\frac{N}{C}$.
g	°	h	g	g	
3	100	4	0,820	0	0
3	120	4	0,813	0	0
3	140	4	0,550	0,175	0,32
3	160	4	0	0,620	∞

Ces résultats sont représentés par le graphique ci-contre (*fig.* 1) :

Fig. 1.



La conclusion qui s'impose est la suivante : la combinaison de carbylamine et de cyanure d'argent se dissocie sous l'influence de la chaleur en donnant naissance à un mélange de nitrile et de carbylamine dans lequel la proportion de nitrile croît rapidement avec la température, tandis que la quantité de carbylamine tend vers 0.

Toutefois une partie de la masse se résinifie et l'on ne retrouve jamais sous forme de nitrile la totalité de la carbylamine initiale.

Des faits analogues peuvent être observés avec les cyanures de cuivre, cadmium, nickel. Quant au cyanure de mercure, il ne semble contracter aucune combinaison stable avec les carbylamines, qu'il isomérise pourtant à partir de 120°. A ce titre il se rapproche du cyanure de potassium.

Je n'ai pu réussir à isoler une combinaison de cyanure de potassium et d'éthylcarbylamine ; ces deux corps n'entrent pas en réaction à froid et, si on les chauffe, la car-

bylamine s'isomérise lentement. C'est ainsi qu'en chauffant à 120° pendant 2 heures seulement un mélange de 3g de cyanure de potassium et 0g,5023 d'éthylcarbylamine, on ne retrouve plus à la distillation que 0g,3795 de carbylamine; le reste est passé à l'état de nitrile. Il semble donc que l'action isomérisante du cyanure de potassium sur la carbylamine soit plus forte que celle du cyanure d'argent, qui à 120° ne dégage que de la carbylamine. On peut admettre que le cyanure de potassium forme avec les carbylamines une combinaison instable qui se dissocie en donnant un mélange de nitrile et de carbylamine à la façon des autres cyanures.

Il faut conclure de ces faits que, pour qu'on obtienne une carbylamine dans l'alcoylation d'un cyanure, il est nécessaire que la carbylamine naissante se combine au cyanure pour former un composé qui la soustraie à l'action de l'iodure d'éthyle. D'autre part, ce composé devra être stable dans les conditions de température auxquelles se produit la réaction; s'il se dissocie, on n'obtiendra que la quantité de nitrile provenant de sa dissociation.

POLYMÉRISATION ET ISOMÉRISATION DES CARBYLAMINES.

M. Gautier a fait voir que, lorsqu'on chauffe pendant longtemps les carbylamines vers 200° et qu'on distille le liquide, la majeure partie de la carbylamine passe inaltérée, mais qu'il reste toujours un résidu huileux qui détone violemment si l'on essaye de le distiller; M. Gautier admet que ce corps est un polymère de la carbylamine. Le même auteur a montré que les carbylamines chauffées quelque temps vers 180° en tube scellé tendent à acquérir l'odeur des nitriles et que par des distillations répétées leur point d'ébullition tend vers celui des nitriles, qui représenteraient un état d'équilibre stable de la molécule. Nef a repris l'étude de ce phénomène d'isomérisation;

d'après cet auteur, on pourrait chauffer l'éthylcarbylamine à 210° pendant plusieurs heures sans observer d'autre changement qu'une coloration jaune; ce n'est qu'à une température bien supérieure, 230°-255° au bout de 3 heures, que l'isomérisation se produit.

Le fait que les carbylamines se polymérisent, c'est-à-dire se combinent à elles-mêmes avant de s'isomériser, présentait à mon point de vue un grand intérêt; aussi me suis-je attaché à faire l'étude quantitative de ce phénomène.

J'ai cherché, à l'aide de déterminations cryoscopiques et de dosages, à fixer : d'une part, la marche des phénomènes de polymérisation et d'isomérisation en fonction de la température; d'autre part, à déterminer le mode de condensation des carbylamines.

Quand on chauffe de l'éthylcarbylamine en tube scellé, une faible portion se polymérise ou persiste à l'état de polymère, et, si l'on détermine le point cryoscopique du liquide ainsi obtenu, on observe que les abaissements du point de congélation diffèrent peu de celui qu'on obtient avec la carbylamine pure; ils en diffèrent toutefois assez pour qu'on puisse, à l'aide de mesures précises, suivre la marche de la polymérisation. S'il s'agit, par contre, de déterminer le poids moléculaire du polymère formé, il faut éliminer l'excès toujours considérable de carbylamine en tenant compte des propriétés explosives du composé formé. J'ai fait, pour résoudre cette question, deux séries d'expériences dont je vais donner les résultats.

Marche de la polymérisation et de l'isomérisation.

Après avoir déterminé les constantes cryoscopiques de l'éthylcarbylamine pure en solution dans le benzène, j'ai chauffé en tube scellé pendant le même temps à des températures graduellement croissantes des quantités égales

d'éthylcarbylamine ; le contenu du tube était ensuite divisé en deux parts, dont l'une servait aux déterminations cryoscopiques, tandis que dans l'autre je dosais la carbylamine et le nitrile.

PREMIÈRE EXPÉRIENCE.

Poids moléculaire de l'éthylcarbylamine.

Poids de matière...............	$0^g,2906$
Poids de benzène...............	$20^g,9042$
Point de congélation du benzène pur.........................	$5°,265$
Point de congélation du benzène tenant le corps en solution....	$3°,915$

d'où :

	Trouvé.	Calculé pour C^3H^5N.
$M = 49\,\frac{100\,p}{P\,c}$..........	50,4	55

DEUXIÈME EXPÉRIENCE.

Poids de matière..............	$0^g,8826$
Température.................	80°
Durée de l'expérience.........	8 heures

Cryoscopie.

Poids de matière...............	$0^g,3894$
Poids de benzène..............	$19^g,4244$
Point de congélation du benzène pur.........................	$5°,265$
Point de congélation du benzène tenant le corps en solution ...	$3°,335$

d'où :

	Trouvé.	Trouvé pour la carbylamine pure.
M [1].................	50,2	50,4

[1] Il s'agit ici et dans les expériences suivantes du *poids moléculaire moyen* du mélange de carbylamine et de son polymère.

Dosage des isomères.

Poids de matière................	$0^g,4932$
Carbylamine....................	$0^g,4750$
Nitrile.........................	$0^g,00$

TROISIÈME EXPÉRIENCE.

Poids de matière.............	$0^g,9106$
Température.................	100°
Durée de l'expérience........	8 heures

Cryoscopie.

Poids de matière...............	$0^g,4628$
Poids de benzène..............	$21^g,1256$
Point de congélation du benzène pur.........................	5°,250
Point de congélation du benzène tenant le corps en solution...	3°,120

l'où :

	Trouvé.	Trouvé pour la carbylamine pure.
M....................	50,4	50,4

Dosage des isomères.

Poids de matière.................	$0^g,4378$
Carbylamine.....................	$0^g,4280$
Nitrile..........................	$0^g,00$

QUATRIÈME EXPÉRIENCE.

Poids de matière.............	$0^g,9037$
Température.................	120°
Durée de l'expérience........	8 heures

Cryoscopie.

Poids de matière...............	$0^g,3948$
Poids de benzène..............	$21^g,9398$
Point de congélation du benzène pur.........................	5°,260
Point de congélation du benzène tenant le corps en solution....	3°,580

d'où :

	Trouvé.	Trouvé pour la carbylamine pure.
M....................	52,2	50,4

Dosage des isomères.

Poids de matière................	0g,5078
Carbylamine....................	0g,4950
Nitrile........................	0g,00

CINQUIÈME EXPÉRIENCE.

Poids de matière........	0g,9280
Température................	140°
Durée de l'expérience........	8 heures

Cryoscopie.

Poids de matière..............	0g,4476
Poids de benzène..............	23g,5180
Point de congélation du benzène pur........................	5°,260
Point de congélation du benzène tenant le corps en solution....	3°,580

d'où :

	Trouvé.	Trouvé pour la carbylamine pure.
M....................	55,3	50,4

Dosage des isomères.

Poids de matière................	0g,4723
Carbylamine....................	0g,4345
Nitrile........................	0g,0250

SIXIÈME EXPÉRIENCE.

Poids de matière............	0g,8994
Température................	160°
Durée de l'expérience........	8 heures

Cryoscopie.

Poids de matière	0g,4008
Poids de benzène	22g,2628
Point de congélation du benzène pur	5°,250
Point de congélation du benzène tenant le corps en solution	3°,670

'où :

	Trouvé.	Trouvé pour la carbylamine pure.
M	55,8	50,4

Dosage des isomères.

Poids de matière	0g,4886
Carbylamine	0g,4394
Nitrile	0g,0420

SEPTIÈME EXPÉRIENCE.

Poids de matière	0g,8973
Température	180°
Durée de l'expérience	8 heures

Cryoscopie.

Poids de matière	0g,3560
Poids de benzène	25g,8040
Point de congélation du benzène pur	5°,25
Point de congélation du benzène tenant le corps en solution	2°,96

l'où :

	Trouvé.	Trouvé pour la carbylamine pure.
M	52,3	50,4

Dosage des isomères.

Poids de matière	0g,5312
Carbylamine	0g,4180
Nitrile	0g,1090

HUITIÈME EXPÉRIENCE.

Poids de matière	$0^g,7848$
Température	200°
Durée de l'expérience	8 heures

Cryoscopie.

Poids de matière	$0^g,3258$
Poids de benzène	$20^g,4328$
Point de congélation du benzène pur	$5^o,250$
Point de congélation du benzène tenant le corps en solution	$3^o,720$

d'où :

	Trouvé.	Trouvé pour la carbylamine pure.
M	51,0	50,4

Dosage des isomères.

Poids de matière	$0^g,4880$
Carbylamine	$0^g,1650$
Nitrile	$0^g,3082$

NEUVIÈME EXPÉRIENCE.

Poids de matière	$0^g,8952$
Température	220°
Durée de l'expérience	8 heures

Cryoscopie.

Poids de matière	$0^g,3712$
Poids de benzène	$22^g,4954$
Point de congélation du benzène pur	$5^o,250$
Point de congélation du benzène tenant le corps en solution	$3^o,650$

d'où :

	Trouvé.	Trouvé pour la carbylamine pure.
M	50,1	50,4

Dosage des isomères.

Poids de matière	$0^g,5049$
Carbylamine	$0^g,0880$
Nitrile	$0^g,4027$

DIXIÈME EXPÉRIENCE.

Poids de matière	$0^g,9130$
Température	240°
Durée de l'expérience	8 heures

Cryoscopie.

Poids de matière	$0^g,4552$
Poids de benzène	$19^g,2092$
Point de congélation du benzène pur	$5^o,250$
Point de congélation du benzène tenant le corps en solution	$2^o,950$

d'où :

	Trouvé.	Trouvé pour la carbylamine pure.
M	50,3	50,4

Dosage des isomeres.

Poids de matière	$\overset{g}{0},4568$
Carbylamine	0,0110
Nitrile	0,4293

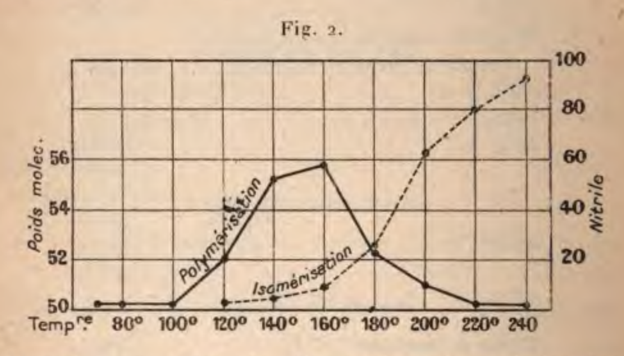
Dans aucune de ces expériences on n'a observé de changement apparent de la carbylamine, qui, lorsqu'elle est pure, reste complètement incolore; elle ne se colore en jaune ou en rouge plus ou moins foncé que si elle contient une trace d'iodure d'éthyle.

Les résultats fournis par ces différentes expériences sont résumés dans le Tableau suivant :

Expériences.	Températures.	Poids moléculaires.	Quantité pour 100 de nitrile formé.
	°		g
1.........	»	50,4	»
2.........	80	50,2	0
3.........	100	50,4	0
4.........	120	52,2	0
5.........	140	55,3	5,2
6.........	160	55,8	8,6
7.........	180	52,3	20,5
8.........	200	51,8	63,1
9.........	220	50,1	79,7
10.........	240	50,3	93,9

Le graphique ci-contre (*fig.* 2) permet d'apprécier la marche de la transformation :

Fig. 2.



On voit que, avant de s'isomériser, la carbylamine se polymérise et que le polymère se détruit sous l'influence de la chaleur, en donnant naissance à une quantité de nitrile d'autant plus grande que la température est plus élevée.

PROPRIÉTÉ DU POLYMÈRE.

J'ai cherché d'abord à fixer le poids moléculaire de ce corps. A cet effet, j'ai chauffé en tube scellé à 200° pendant 5 heures 5g d'éthylcarbylamine ; puis j'ai distillé le

contenu du tube *au bain-marie;* la presque totalité de la carbylamine a passé inaltérée, il est seulement resté $0^g,1912$ d'une huile jaunâtre, qui s'est solidifiée par refroidissement sans présenter aucune tendance à la cristallisation; elle possède une odeur faible, différente de celle des carbylamines et rappelant celle des bases pyridiques. Elle est un peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, très peu dans l'éther; elle se dissout assez bien dans le benzène; c'est ce dernier corps qui m'a servi de dissolvant pour la détermination cryoscopique du poids moléculaire. J'ai obtenu les résultats suivants :

Poids de matière...............	$0^g,1804$
Poids de benzène.......	$31^g,4288$
Point de congélation du benzène pur........................	$5^o,260$
Point de congélation du benzène tenant le corps en solution....	$5^o,080$

d'où :

	Trouvé.	Calculé pour $(C^3H^5N)^3$.
M.....................	155	165

Il s'agit donc d'un trimère de la carbylamine. Je n'en ai eu entre les mains que de trop petites quantités pour en faire l'étude complète; voici seulement quelques-unes de ses propriétés : chauffé brusquement, il détone violemment en se décomposant; porté doucement et maintenu longtemps à une température élevée, il se transforme en nitrile. En solution benzénique, il se combine immédiatement à froid au brome, en donnant un composé insoluble dans le benzène.

Étant données les propriétés explosives de ce corps, on ne peut songer à en faire une combustion. J'ai dû me borner à faire un dosage d'azote par la méthode de Kjeldahl. J'ai obtenu les chiffres suivants :

Poids de matière................	$0^g,3224$
Azote trouvé....................	$0^g,0819$

	Trouvé.	Calculé pour $(C^2H^5NC)^3$.
Az pour 100.........	25,43	25,45

Ce phénomène de polymérisation se produit spontanément à froid avec les carbylamines cycliques. J'ai dit déjà combien rapidement se polymérise la phénylcarbylamine : elle se colore presque immédiatement en bleu, puis devient visqueuse et prend une consistance résineuse. Nef a constaté la formation, au cours de cette transformation progressive, d'aiguilles rouge pourpre foncé. J'ai obtenu directement un polymère cristallisé de la phénylcarbylamine, probablement le corps signalé par Nef, de la façon suivante : ayant constaté la difficulté qu'on éprouve à isoler cette carbylamine des produits résultant de l'action du chloroforme sur l'aniline en présence de la potasse alcoolique, je me suis demandé si l'on ne pourrait pas mettre à profit pour cette séparation la propriété que possèdent toutes les carbylamines de se combiner facilement au cyanure d'argent. Après avoir fait réagir l'aniline en solution chloroformique sur la potasse alcoolique, j'ai distillé l'alcool, puis ajouté la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre le chlorure de potassium formé; la solution ainsi obtenue a été épuisée par l'éther qui dissout la carbylamine, l'aniline et la diphénylformamidine résultant de l'action de la carbylamine sur l'aniline.

Cette solution éthérée a été additionnée de cyanure d'argent et distillée, puis le résidu lavé à l'éther, qui enlève l'aniline et l'amidine. J'ai ajouté alors une solution de cyanure de potassium qui isole la carbylamine de sa combinaison argentique et dissout le cyanure d'argent. La liqueur a été à nouveau épuisée à l'éther, et la solution éthérée séchée sur la chaux. Si alors on évapore l'éther, on obtient non pas la phénylcarbylamine (liquide bouillant à 166°), mais un corps cristallisé en longues aiguilles soyeuses de couleur rouge brun, fondant à 113°, très peu

solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther; cette substance est absolument inodore; mais, chauffée au delà de son point de fusion, elle se décompose en régénérant la carbylamine. Elle ne représente d'ailleurs qu'un échelon dans la polymérisation progressive de cette carbylamine; en effet, conservée même à l'abri de l'air, elle ne tarde pas à se résoudre en une matière visqueuse de couleur foncée. Weith (1) a montré d'autre part que, comme les carbylamines acycliques, la phénylcarbylamine s'isomérise en se transformant en benzonitrile quand on la maintient longtemps à 220°.

On voit donc que, à part une tendance plus grande à se polymériser, les carbylamines cycliques se comportent exactement comme celles de la série grasse, et l'on peut dire, d'une façon générale, que *les carbylamines, soit spontanément, soit sous l'influence de la chaleur, sont aptes à se combiner à elles-mêmes pour former des polymères qui, sous l'action ménagée de la chaleur, se détruisent pour régénérer la carbylamine primitive, tandis que, à une température plus élevée, ils donnent naissance au nitrile correspondant.*

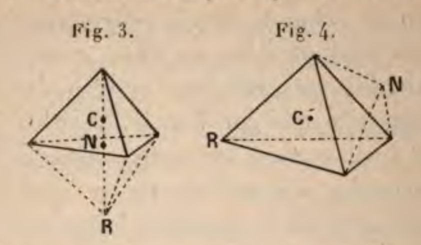
SUR LA STÉRÉOCHIMIE DE L'AZOTE DANS LES NITRILES ET LES CARBYLAMINES.

Willgerodt (2), dans un Mémoire sur la constitution chimique des composés azotés, représente les carbylamines par le schéma suivant (*fig.* 3), dans lequel l'azote est considéré comme quintivalent et échange quatre valences avec le carbone. Or cette figure ne rend compte ni des propriétés de la molécule, qui sont attribuables uniquement à un carbone divalent, ni de son instabilité, qui la rend transformable en 1^{mol} de nitrile (*fig.* 4) (Hantzsch

(1) *Berichte*, t. IX, p. 454.
(2) *J. f. pr. Chemie*, t. XXXVII, 1888, p. 450.

et Werner) [1]. D'ailleurs, on ne saurait faire de la quintivalence une propriété essentielle de l'atome d'azote. L'azote est quintivalent dans les combinaisons telles que R^4NCl; mais il faut remarquer que de telles molécules

Fig. 3. Fig. 4.



se construisent en deux temps; il y a formation d'un groupement NR^3 qui fixe à son tour RCl. En réalité, l'atome d'azote est trivalent, et, lorsque ses trois valences sont saturées, il en résulte un groupement d'atomes qui, dans certaines conditions, possède deux valences supplémentaires. Cette propriété de la quintivalence appartient si peu à l'atome d'azote, qu'elle disparaît, quand on soude à cet atome certains éléments tels que les halogènes. C'est ainsi que HCl n'entre plus en combinaison avec le groupement $RNCl^2$. Il convient donc de substituer à la notion de quintivalence de l'azote celle de divalence du groupement NR^3, cette divalence dépendant de la nature des éléments R. Si, d'autre part, on représente stéréochimiquement l'atome d'azote par un triangle, comme l'a fait M. Béhal, on est conduit à admettre pour les carbylamines le schéma suivant (*fig.* 5).

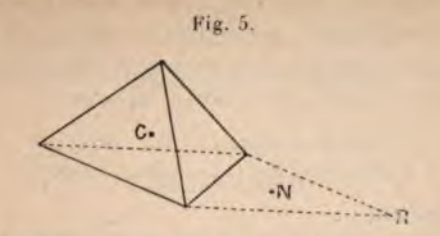
Ce schéma, qui implique la bivalence du carbone, rend compte également de l'instabilité de la molécule et de sa transformation en nitrile. Il reste à chercher si, dans un tel groupement, l'azote peut devenir le centre d'une double valence supplémentaire.

---

(1) WERNER, *Ueber die raumliche Anordnung der Atome ni stickstoffhaltigen Molekülen*, Zurich, 1890.

Les faits suivants montrent qu'il en est ainsi lorsque le carbone est saturé.

Fig. 5.



Si l'on fixe une molécule de Br sur une molécule d'éthylcarbylamine en solution sulfocarbonique et qu'on fasse passer dans la liqueur un courant de H^2S, on ne tarde pas à voir se former un abondant précipité blanc qui, séparé de la liqueur, se présente sous forme d'un corps cristallisé, fumant à l'air, très hygroscopique et immédiatement décomposé par l'eau. Ce corps ne contient pas de soufre et le dosage du brome a donné les résultats suivants :

	I.	II.
Poids de matière.......	$0^g,2314$	$0^g,2057$
Ag Br..................	$0^g,4342$	$0^g,4730$

	Trouvé		Calculé pour
	I.	II.	$C^3H^6NBr^3$.
Br pour 100....	79,90	80,31	81,08

D'autre part, la liqueur sulfocarbonique fournit à la distillation une petite quantité d'un liquide bouillant à 129°-131° et possédant l'odeur piquante des sénévols. Les deux réactions suivantes ont donc eu lieu :

$$C^2H^5-N=C=Br^2+H^2S=C^2H^5-N=C=S\quad+2HBr,$$

$$C^2H^5-N=C=Br^2+HBr=C^2H^5-\underset{H\quad Br}{\overset{}{N}}=C=Br^2.$$

Il s'est formé un bromure d'éthyldibromocarbylammo-

nium instable qui perd peu à peu son acide bromhydrique.

De même un courant de HCl sec, dirigé dans une solution sulfocarbonique d'éthylcarbylamine dibromée, y détermine la formation d'un abondant précipité cristallin qui a donné à l'analyse les chiffres suivants :

Poids de matière........	$0^{g},4125$
AgCl + AgBr..........	$0^{g},6687$

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^3H^6NBr^2Cl$.
AgCl + AgBr.....	162,13	163,61

Il s'agit donc du chlorure d'éthyldibromocarbylammonium, également fort instable et qui perd peu à peu son acide chlorhydrique.

J'ai essayé également de fixer sur l'azote du même composé un iodure alcoolique. En fait, si à une solution sulfocarbonique de carbylamine dibromée on ajoute un excès d'iodure d'éthyle, on constate une notable élévation de température; si l'on distille, il reste un liquide huileux qui se décompose vivement avec abondant dégagement de vapeurs d'iode. Ce corps, qui ne se prête pas à l'analyse, est vraisemblablement l'iodure de diéthyldibromocarbylammonium.

Si à de l'éthylcarbylamine bromée on ajoute de l'alcool absolu, la réaction est extrêmement violente; il se forme de l'acide bromhydrique, du bromure d'éthyle et un iquide passant à la distillation entre 110°-120°; il reste un faible résidu de bromhydrate d'éthylamine. Le liquide recueilli est décomposé par l'eau avec formation de bromhydrate d'éthylamine et dégagement de CO^2; il se montre identique au bromhydrate d'isocyanate d'éthyle décrit par Gal [1]. La réaction est la suivante :

$$C^2H^5-N=C=Br^2+C^2H^5OH=C^2H^5Br+C^2H^5-\overset{H\ \ Br}{\underset{}{\stackrel{\diagdown\diagup}{N}}}=C=O.$$

Tous ces faits, auxquels on pourrait joindre l'action directe des acides halogénés sur les carbylamines (Gautier) et celle des iodures alcooliques (page 32), montrent que, dans le groupement considéré, la condition de la quintivalence de l'azote est la saturation préalable du carbone.

CHAPITRE III.

Recherches sur l'alcoylation des cyanures métalliques.

Il est généralement admis que lorsqu'on fait réagir, sur un cyanure métallique, soit un sulfovinate, soit un iodure alcoolique, on obtient le plus souvent un mélange de nitrile et de carbylamine; mais on ne possède aucune notion précise à cet égard. M. Gautier ([1]) a fait voir que le cyanure de potassium donne avec le sulfovinate de potassium une petite quantité d'isonitrile. Nef ([2]) aurait obtenu le même résultat avec l'iodure d'éthyle. Calmels ([3]) a cherché si d'autres cyanures que celui d'argent sont capables de donner naissance à des carbylamines; il en aurait obtenu avec les cyanures de mercure et de zinc. D'après Alexeieff ([4]), « tandis que les cyanures alcalins, les ferrocyanures, le cyanure double de mercure et de potassium et quelques autres donnent principalement des nitriles, d'autres cyanures tels que ceux d'argent et de zinc et d'autres analogues forment principalement des isonitriles ». Tels étaient les seuls faits connus lorsque j'ai entrepris d'étudier quantitativement cette réaction.

J'ai recherché comment varient, en fonction de la tem-

([1]) *Bull. Soc. chim.*, t. II, 1866, p. 435.
([2]) *Liebig's Ann.*, t. CCLXXXVII, 1895.
([3]) *Comptes rendus*, t. XCIX, 1884, p. 239.
([4]) *Méthodes de transformation des combinaisons organiques*, p. 192.

pérature et de la durée de la réaction, les quantités de nitrile et de carbylamine formées quand on s'adresse à différents cyanures et à différents agents d'alcoylation.

Les résultats devant être d'autant plus exactement comparables qu'on aura opéré dans des conditions plus rigoureusement identiques, j'ai tenu à fixer avec détails une technique qui pût être appliquée à tous les cas.

J'ai chauffé les matières à faire réagir dans de petits tubes scellés. Il faut faire, au sujet de l'iodure d'éthyle qui m'a servi le plus souvent d'agent d'alcoylation, la remarque suivante : lorsqu'on scelle le tube après y avoir introduit le mélange, les vapeurs d'iodure d'éthyle sont décomposées au niveau de la partie chaude du tube et il se fait plus bas un abondant dépôt d'iode. Il y aurait là une notable cause d'erreur, l'iode donnant naissance, en présence du cyanure, à de l'iodure de cyanogène, corps facilement volatil et qui se combine même à froid aux carbylamines. Pour éviter cette cause d'erreur, je place dans le tube le cyanure seul et j'étire à la lampe une longue portion capillaire qui, recourbée, plonge au fond du vase dans lequel est la quantité pesée d'iodure d'éthyle à introduire; il suffit de chauffer légèrement le tube pour que, par refroidissement, l'iodure y pénètre de lui-même. La portion capillaire est alors chauffée légèrement, puis fermée, sans qu'il y ait mise en liberté d'iode.

La réaction terminée, le contenu du tube, additionné par petites portions de 20^{cm^3} d'eau, était transvasé dans un ballon et le tube lavé avec une petite quantité d'alcool. On ajoutait 2^{cm^3} de lessive de potasse et l'on distillait. Dans ces conditions la première moitié du liquide contient la totalité du nitrile, de la carbylamine et de l'iodure alcoolique; il renferme également de l'ammoniaque et une trace d'acide cyanhydrique. Si l'on opère avec un cyanure autre qu'un cyanure alcalin, susceptible par conséquent de se combiner avec la carbylamine, il faut ajou-

ter, avant de distiller, une demi-molécule de cyanure de potassium. C'est dans le distillat ainsi obtenu que j'ai dosé les deux isomères comme il a été dit précédemment.

Parmi les cyanures j'ai choisi ceux qui sont bien définis, stables et qu'on peut obtenir à l'état anhydre; ce sont les suivants : cyanures de potassium, zinc, nickel, cadmium, cuivre, mercure, argent; ferrocyanures de potassium, plomb, argent; ferricyanures de potassium et d'argent; cobalticyanures de potassium et d'argent; cyanure double de potassium et d'argent.

I. — Cyanure de potassium.

On obtient le cyanure de potassium très pur en dissolvant celui du commerce dans l'alcool, évaporant et séchant à l'abri de l'air; on peut se servir avec avantage d'un appareil à extraction continue; le cyanure très pur cristallise dans le ballon.

Action de l'iodure d'éthyle.

Poids [ ]e matière		Tempé-rature.	Durée de l'expé-rience.	Carbylamine (C)		Nitrile (N)	
[ ]C.	C^2H^5I.			trouvée.	pour 100 de cyanure.	trouvé.	pour 100 de cyanure.
	g	o	h	g	g	g	g
[ ]o	7,5	80	2	0	0	0,0247	0,771
[ ]o	»	»	4	»	»	0,0302	0,943
[ ]2	»	»	8	»	»	0,0440	1,410
[ ]o	»	»	16	»	»	0,0522	1,683
[ ]5	»	100	2	»	»	0,0605	1,920
[ ]9	»	»	4	»	»	0,1072	3,70
[ ]o	»	»	6	»	»	0,1760	5,86
[ ]3	»	»	12	»	»	0,3135	10,01
[ ]10	»	»	24	»	»	0,6655	21,46
[ ]8	»	120	2	»	»	0,2533	7,96
[ ]9	»	»	4	»	»	0,3201	10,35
[ ]90	»	»	8	»	»	»	»
[ ]92	»	»	16	»	»	0,5305	18,16
[ ]01	»	150	2	»	»	0,8225	27,32
[ ]98	»	»	4	»	»	0,8525	28,61
[ ]97	»	»	8	»	»	»	»
[ ]10	»	»	16	»	»	1,4107	45,31

Le rendement théorique était de $84^g,6$ pour 100^g de cyanure; le rendement maximum obtenu étant de $45^g,31$, on voit que le cyanure de potassium ne réagit pas très facilement sur l'iodure d'éthyle.

Le fait le plus intéressant à noter est celui-ci : dans aucune de ces expériences on n'a pu déceler la présence de carbylamine. L'expérience répétée sur une plus grande quantité de matière (30^g de cyanure de potassium et 75^g d'iodure d'éthyle) ne permet à aucun moment de constater la moindre odeur de carbylamine. Il ne faut toutefois pas conclure de ce fait qu'il ne se forme pas d'isonitrile dans cette réaction. On remarque en effet que, à partir de 100°, le contenu du tube est toujours coloré en jaune et la coloration est d'autant plus intense que la réaction a été effectuée à température plus élevée. Cette coloration n'est pas due à de l'iode, qui ne saurait exister à l'état libre en présence de cyanure de potassium, et d'ailleurs la potasse ne décolore pas l'iodure d'éthyle. Ce dernier distillé laisse un résidu contenant de l'azote et de l'iode et qui résulte vraisemblablement de la combinaison de la carbylamine formée avec l'iodure d'éthyle en excès; ce corps présente en effet tous les caractères que nous avons reconnus au composé qui prend naissance quand on chauffe de la carbylamine et de l'iodure d'éthyle.

Je me suis demandé si d'autres agents d'alcoylation, tels que le sulfate neutre de méthyle ou le sulfovinate de potasse, ne permettraient pas de déceler la formation de carbylamine aux dépens du cyanure de potassium.

Action du sulfate neutre de méthyle.

J'ai mélangé dans un ballon poids égaux (26^g) de sulfate neutre de méthyle et de cyanure de potassium pulvérisé. La réaction ne tarde pas à s'amorcer d'elle-même; la masse s'échauffe considérablement, brunit, et distille un liquide qui est formé d'acétonitrile (14^g pour un rendement

théorique de 16g,4) souillé de cyanhydrates et de formiates d'ammoniaque et de méthylamines. Ce liquide ne contient pas trace de carbylamine, qui a été décomposée grâce à l'*acidité du sulfate de méthyle;* mais il est facile de caractériser les substances provenant de son dédoublement, et en particulier la méthylamine. Le résidu de la réaction dégage d'ailleurs une forte odeur de marée qu'elle tient surtout de la triméthylamine; cette base résulte vraisemblablement de l'action de la monométhylamine sur le sulfate méthylique (1). Cette remarque rend très probable la formation de carbylamine dans cette réaction.

Action du sulfovinate de potasse.

Ce corps est anhydre; maintenu pendant quelque temps dans le vide, il perd complètement son eau de cristallisation; il est indispensable de ne l'employer que complètement privé d'eau, l'eau le saponifiant à chaud et le rendant acide. J'en ai mélangé intimement 34g avec 13g de cyanure de potassium dans un ballon, que j'ai chauffé doucement, en surveillant, à l'aide d'un thermomètre plongé dans la masse, la température des corps réagissants et recueillant séparément les portions de liquide distillées à différentes températures; et dans chacune de ces portions j'ai dosé les quantités de carbylamine et de nitrile; j'ai obtenu les résultats suivants dans l'une des expériences :

		Carbylamine		Nitrile		
Températures.	Liquide distillé.	trouvée.	pour 10 de liquide.	trouvé.	pour 10 de liquide.	$\frac{N}{C}$.
	g	g	g	g	g	
90°-110°....	0,3130	0,0957	3,05	0,1963	6,27	2,05
110°-180°....	2,9055	0,0125	0,04	2,7720	9,54	2,38
180°-240°....	3,4187	0	0	3,3010	9,66	∞
240°-260°....	0,1593	0	0	0,0720	»	»

(1) Cette réaction a été utilisée par Dumas, Malaguti et Leblanc pour préparer l'acétonitrile (*Comptes rendus*, t. XXV). M. Auger a fait voir récemment qu'elle en constitue le meilleur mode de préparation.

On voit que, dans ces conditions, le cyanure de potassium donne naissance à de la carbylamine dont la proportion par rapport à la quantité de nitrile formée diminue au fur et à mesure que la température s'élève. Nous reviendrons plus loin sur cette importante observation.

II. — Cyanure d'argent.

Je place à côté de celle du cyanure de potassium l'étude de l'alcoylation du cyanure d'argent, dont le mode de réagir est regardé comme tout différent, afin de faire mieux ressortir les analogies des deux réactions.

Le cyanure d'argent est un précipité blanc caséeux qu'on obtient à l'état de pureté en traitant une solution diluée de nitrate d'argent par une dissolution diluée d'acide cyanhydrique et évitant d'ajouter un excès de ce dernier qui redissout partiellement le précipité; séché à 100°, c'est une matière blanche, amorphe, anhydre. E. Meyer constata le premier (1) que, quand on chauffe à 110° en tube scellé le cyanure d'argent avec l'iodure d'éthyle, on obtient un corps cristallisé qu'il prit pour une combinaison de cyanure d'éthyle et de cyanure d'argent. Schlagdenhauffen (2), opérant à 160°, obtint du cyanure d'éthyle. Lieke (3), cherchant à préparer le cyanure d'allyle, obtint l'allylcarbylamine qu'il prit pour le cyanure. M. Gautier montra que cette réaction donne naissance, non aux cyanures alcooliques, mais à leurs isomères, les carbylamines.

J'ai étudié l'action sur le cyanure d'argent de l'iodure d'éthyle, du sulfate neutre de méthyle et du sulfovinate de potassium.

---

(1) *J. f. prak. Chemie*, t. LXVIII, 1856, p. 279.
(2) *Comptes rendus*, t. XLVII, 1850, p. 740.
(3) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1859, p. 112, 316.

Action de l'iodure d'éthyle.

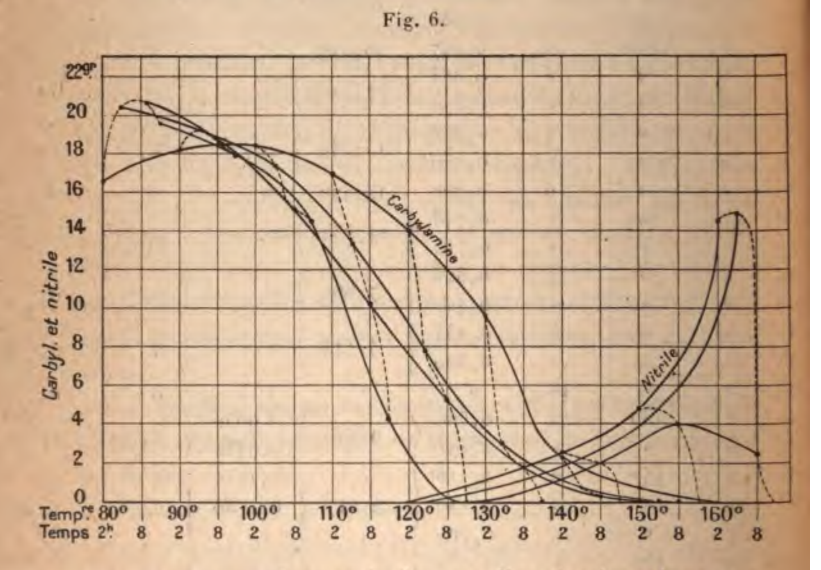
Les conditions des expériences et les résultats obtenus sont réunis dans le Tableau suivant :

ères.			Carbylamine (C)		Nitrile (N)		
C^2H^5I.	Température.	Durée de l'expérience.	trouvée.	pour 100 de Ag Cy.	trouvé.	pour 100 de Ag Cy.	$\frac{N}{C}$.
g	°	h	g	g	g	g	
5	80	2	0,858	16,706	0	0	0
»	»	»	0,840				
»	»	4	1,095	20,491	0	0	0
»	»	»	1,080				
»	»	8	1,025	20,510	0	0	0
»	»	»	1,046				
»	»	»	1,033				
»	»	16	0,968	19,794	0	0	0
»	»	»	0,980				
»	100	2	0,927	18,520	0	0	0
»	»	4	0,885	17,410	0	0	0
»	»	»	0,890				
»	»	8	0,786	15,239	0	0	0
»	»	»	0,730				
»	»	16	0,720	14,476	0	0	0
»	120	2	0,748	14,335	0	0	0
»	»	»	0,713				
»	»	4	0,396	7,862	0	0	0
»	»	»	0,401				
»	»	8	0,255	5,443	0	0	0
»	»	»	0,300				
»	»	16	»	»	»	0	0
»	130	2	0,506	9,840	0,0630	1,194	0,12
»	»	»	9,491		0,0580		
»	140	2	0,118	2,217	0,1210	2,460	1,10
»	»	»	0,120		0,1280		
»	»	»	0,099		»		
»	150	2	0,055	0,822	0,242	4,802	5,84
»	»	»	0,034		0,252		
»	»	»	0,032		0,220		

Matières.		Tempé-rature.	Durée de l'expé-rience.	Carbylamine (C)		Nitrile (N)		$\frac{N}{C}$.
AgCy.	C^2H^5I.			trouvée.	pour 100 de AgCy.	trouvé.	pour 100 de AgCy.	
g	g	o	h	g	g	g	g	
5,008	»	»	4	0	0	0,243	4,826	∞
4,999	»	»	»	0	0	0,240		
5,002	»	»	8	0	0	0,203	4,015	»
5,035	»	»	»	0	0	0,200		
5,010	»	»	16	0	0	0	0	»
5,002	»	160	2	0	0	0,732	14,634	»
5,010	»	»	4	0	0	0,742	14,810	»
5,012	»	»	8	0	0	0,122	2,434	»
5,113	»	»	16	0	0	0	0	»

Ces chiffres m'ont servi à construire le graphique ci-contre qui permet de suivre la marche du phénomène; je n'y ai toutefois pas fait figurer les variations du rapport $\frac{N}{C}$

Fig. 6.



pour ne pas surcharger la figure; elles dessineraient une sorte de branche d'hyperbole coupée par une parallèle à

l'axe des x; c'est là un fait très général dans toute la série des cyanures métalliques.

Le rendement théorique en carbylamine est de $20^g,52$ pour 100^g de cyanure. On voit qu'avec le cyanure d'argent on obtient, à basse température (80°) et dans un temps relativement court (de 4 à 8 heures), le rendement théorique. L'aptitude à réagir que présente le cyanure d'argent est la plus grande de celles que j'ai observées, ce qui est en relation avec sa faible chaleur de formation ($3^{cal},9$); la réaction commence déjà à froid, ainsi que le démontre la coloration jaune immédiate du mélange et l'odeur de carbylamine qui se dégage.

Si l'on examine l'allure de la courbe, on voit que la quantité de composé carbylamino-argentique $AgNC.C^2H^5NC$, susceptible de donner naissance à de la carbylamine par distillation en présence de cyanure de potassium, diminue progressivement à partir de 80° quand la température s'élève et, pour une même température, lorsque la durée de la réaction augmente; cela tient à la dissociation de ce composé qui met en liberté une quantité croissante de carbylamine. A partir de 120° la dissociation s'accentue, mais donne naissance à un mélange de nitrile et de carbylamine. Au-dessus de 150°, la combinaison argentique n'existe plus; elle est complètement dissociée en carbylamine et nitrile, la proportion de ce dernier augmentant rapidement avec la température; on remarque d'ailleurs que, si la réaction se prolonge trop, le nitrile lui-même disparaît. La marche du phénomène est en somme tout à fait analogue à celle que nous avons observée en dissociant progressivement par la chaleur la combinaison argentique; les deux réactions ne diffèrent que par la présence dans celle-ci d'un excès d'iodure d'éthyle qui fixe la carbylamine libre, comme il est aisé de s'en rendre compte en examinant le contenu du tube. Notons que la formation de nitrile à 160° explique pourquoi, au contraire de

Meyer et de Lieke, Schlagdenhauffen, opérant à cette température, a pu préparer du nitrile pur.

Dans toutes les expériences faites à 80° le contenu du tube était constitué par trois couches : une couche liquide formée d'iodure d'éthyle, une couche sirupeuse légèrement jaune, se prenant par refroidissement en une masse cristalline formée par la combinaison carbylamino-argentique, une couche solide jaune formée d'iodure d'argent. La coloration jaune rougeâtre de la matière s'accentue au fur et à mesure que la température s'élève et que la durée de la réaction augmente; ce phénomène tient à la facile dissociation du composé argentique qui met en liberté de la carbylamine, laquelle s'unit à l'iodure d'éthyle en excès pour donner cette combinaison iodée dont j'ai fait l'étude; on la retrouve après distillation du contenu des tubes sous forme d'une matière goudronneuse facile à séparer par le chloroforme. Sa quantité augmente beaucoup avec la température; à 120° la matière est brun foncé, au delà elle devient noire avec reflets métalliques tenant à la réduction du sel d'argént.

Action du sulfate de méthyle.

Autant le sulfate de méthyle réagissait facilement sur le cyanure de potassium, autant la réaction est difficile quand il s'agit de cyanure d'argent. Au cours d'essais tentés dans le but de substituer à l'iodure de méthyle le sulfate de méthyle du commerce, j'ai pu chauffer à 100° pendant 216 heures consécutives un mélange de 200g de cyanure d'argent et de 275g de sulfate de méthyle, sans produire de réaction appréciable. Après avoir de nouveau chauffé 240 heures à 110°, la masse lavée à l'éther et distillée avec une solution saturée de cyanure de potassium a donné une petite quantité d'un liquide acide ne contenant aucune trace de carbylamine, ni de nitrile, renfer-

mant de l'acide formique. Ce fait s'explique par l'acidité du sulfate de méthyle qui, même rectifié et conservé sur du carbonate de potassium sec, colore fortement en rouge le papier de tournesol bleu. Si d'ailleurs on mélange une petite quantité de carbylamine à du sulfate de méthyle, le liquide prend immédiatement une coloration rouge brun foncé en s'échauffant considérablement et toute odeur de carbylamine disparaît.

Action des sulfovinates.

Si l'on chauffe un mélange intime de cyanure d'argent et de sulfovinate de potassium ou de baryum parfaitement desséchés, il ne se forme point de carbylamine, bien que la réaction se produise aisément et qu'un liquide assez abondant se dégage du mélange. Dans le but de rechercher si c'est du nitrile qui prend naissance dans ces circonstances, j'ai fait les expériences suivantes :

Un mélange de 39^g de sulfovinate de baryum et 27^g de cyanure d'argent, placé dans un ballon, a été chauffé au bain d'huile dont on élevait très lentement la température. A $90°$ la distillation commença et, en maintenant la température à $100°$, je recueillis, en 3 heures, $4^g,10$ de liquide incolore, complètement dénué de toute odeur d'isonitrile et dans lequel l'analyse ne décela non plus aucune trace de nitrile.

J'ai placé dans cinq tubes différents un mélange de 3^g de cyanure d'argent et 4^g de sulfovinate de baryum, et j'ai chauffé ces tubes, après les avoir scellés, aux températures de $80°$, $100°$, $115°$, $130°$ et $145°$ pendant 4 heures. Dans aucune de ces expériences je n'ai pu déceler la moindre trace, soit de nitrile, soit de carbylamine.

Si, d'ailleurs, on additionne le sulfovinate de baryum d'une petite quantité d'éthylcarbylamine et qu'on chauffe le mélange, on constate au bout de quelque temps la dis-

parition de l'odeur de la carbylamine, qui est remplacée par une odeur aromatique piquante. Le liquide qui se forme dans cette réaction est de composition très complexe, comme l'indiquent les variations de son point d'ébullition quand on le distille; il contient très peu d'acide cyanhydrique et une notable quantité d'oxyde d'éthyle.

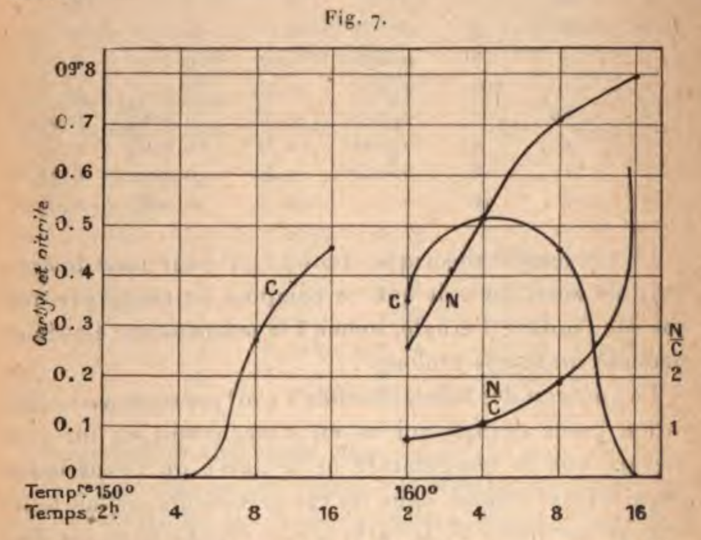
Est-ce le sulfovinate qui réagit ainsi sur la carbylamine? Je ne le pense pas et il suffit, pour s'en convaincre, de rapprocher ce fait de ce qui a été constaté avec le cyanure de potassium; dans ce dernier cas, en effet, la distillation avec le sulfovinate donne naissance à un mélange de nitrile et de carbylamine : cette dernière, en forte proportion, quand on opère à basse température; cette carbylamine s'est donc dégagée en présence du sulfovinate. J'attribue ce fait à ce que ce composé n'agit sur les carbylamines qu'en raison de son acidité, qu'il soit naturellement acide ou qu'il acquière cette acidité sous l'action de la distillation sèche; on sait, en effet, que la solution aqueuse des sulfovinates s'acidifie rapidement, surtout à chaud; sa séparation de l'eau par cristallisation s'opère en présence d'une certaine quantité d'acide libre qui reste fixée sur le sulfovinate. D'autre part, ces corps, même privés d'eau, se décomposent aisément sous l'influence de la chaleur, à température peu élevée, en donnant naissance à un mélange complexe dans lequel figurent l'acide sulfurique et l'acide sulfureux. En présence de cyanure de potassium sec, ces acides se saturent immédiatement en dégageant une quantité correspondante d'acide cyanhydrique, et la carbylamine qui prend naissance se dégage inaltérée, l'acide cyanhydrique étant sans action sur elle. Il en va tout autrement s'il s'agit de cyanure d'argent, qui ne perd que difficilement de l'acide cyanhydrique sous l'action de l'acide sulfurique et ne permet pas la saturation de cet acide. Le fait suivant vient à l'appui de cette hypothèse : si l'on mélange le sulfovinate

de baryum avec une petite quantité de cyanure de potassium, avant de le mêler au cyanure d'argent, et si l'on chauffe le mélange ainsi obtenu, il se dégage immédiatement une grande quantité de carbylamine. Ainsi se trouve expliqué ce fait en apparence paradoxal de la non-identité d'action des sulfovinates sur les cyanures d'argent et de potassium.

III. — Cyanure de zinc.

Le cyanure de zinc est un corps blanc amorphe, anhydre, insoluble dans l'eau, qu'on obtient en précipitant une solution d'acétate de zinc par l'acide cyanhydrique dilué.

Fig. 7.



Les auteurs qui ont cherché à le faire réagir sur l'iodure d'éthyle ont remarqué qu'il n'entre que très difficilement en réaction. Schlagdenhauffen ([1]) note qu'il ne se produit aucune réaction même à 160°. Pour Calmels ([2]),

([1]) *Loc. cit.*
([2]) *Loc. cit.*

il faut chauffer 2 jours pour opérer une transformation appréciable en éthylcarbylamine.

Le Tableau et le graphique ci-contre (*fig.* 7) montrent dans quelles conditions j'ai opéré et indiquent les résultats obtenus.

Matières.		Tempé-rature.	Durée de l'expé-rience.	Carbylamine (C)		Nitrile	
$ZnCy^2$.	C^2H^5I.			trouvée.	pour 100 de $ZnCy^2$.	trouvé.	pour 100 de $ZnCy^2$.
g	g	°	h	g	g	g	g
3,03	8	100	16	0	0	0	0
3,10	»	120	»	0	0	0	0
3,8	»	140	»	0	0	0	0
3,12	»	150	2	0	0	0	0
3,02	»	»	4	0	0	0	0
3,00	»	»	8	0,008[illegible]	0,27	0	0
3,05	»	»	16	0,0137	0,45	0	0
3,08	»	160	2	0,0110	0,35	0,0082	0,26
3,13	»	»	4	0,0160	0,51	0,0165	0,52
3,06	»	»	8	0,0137	0,45	0,0220	0,71
3,10	»	»	16	0	0	0,0247	0,79

Le rendement théorique étant de 94g pour 100g de cyanure de zinc, on voit que ce composé ne réagit presque pas sur l'iodure d'éthyle, même à la température élevée et pendant un temps prolongé.

Le contenu des tubes chauffés à 150° présente une coloration jaune orangé qui va en s'accentuant au fur et à mesure que la température et la durée de l'expérience augmentent; comme dans les cas précédents, ce fait tient à ce qu'une partie de la carbylamine rendue libre par dissociation de la combinaison zincique s'unit à l'iodure d'éthyle. Il y a toujours une forte pression de gaz dans les tubes, ce qui indique une réaction secondaire.

L'examen du graphique montre que, comme dans le cas du cyanure d'argent, la carbylamine prend naissance avant le nitrile, que la quantité de ce dernier s'accroît

d'une façon continue, tandis que, dans certaines conditions, la quantité de carbylamine diminue jusqu'à devenir nulle.

IV. — Cyanure de cadmium.

C'est un corps peu soluble dans l'eau, qu'on obtient en précipitant une solution saturée de sulfate de cadmium par une solution très concentrée de cyanure de potassium pur; il se dépose en même temps du sulfate de potassium qu'on enlève par lavage; on obtient ainsi un corps blanc, cristallin, anhydre, qui répond exactement à la composition $CdCy^2$ (1). J'ai fait réagir sur ce corps l'iodure d'éthyle dans les conditions suivantes :

Matières.				Carbylamine		Nitrile		
Cy².	C^2H^5I.	Température.	Durée de l'expérience.	trouvée.	pour 100 de $CdCy^2$.	trouvé.	pour 100 de $CdCy^2$.	$\frac{N}{C}$.
,10	7,5 g	80°	4 h	0 g	0 g	0 g	0 g	»
,08	»	100	»	0	0	0	0	»
,01	»	120	»	0,0192	0,47	0	0	0
,02	»	140	»	0,0330	1,82	0,0550	1,36	0,74
,04	»	150	2	0,0522	1,29	0,0797	1,97	1,52
,01	»	»	4	0,0440	1,09	0,0770	1,92	1,76
,05	»	»	8	0,0330	0,81	0,0715	1,76	2,17
01	»	»	16	0	0	0,0440	1,09	∞
,02	»	160	4	0	0	0,0780	1,91	»

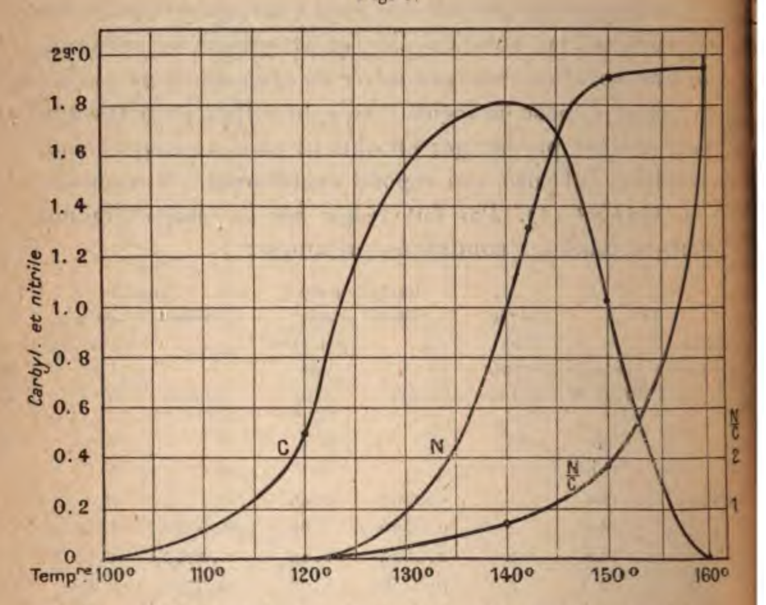
Le rendement théorique étant de 33g,53 pour 100g de cyanure de cadmium, on voit que la réaction ne s'effectue qu'entre de faibles quantités de matière; il faut, toutefois, noter qu'une petite quantité de carbylamine passe à l'état de composé iodé.

Si l'on examine le contenu du tube, on voit qu'à 140°, température à laquelle on obtient le rendement maximum, il est réparti en trois couches comme dans le cas du cya-

(1) Joannis, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXVI, p. 506.

nure d'argent : une couche supérieure formée d'iodure d'éthyle coloré en jaune, une couche solide blanche cristalline et une couche brune. A l'ouverture du tube, on perçoit une forte odeur de carbylamine.

Fig. 8.



Quant à la marche générale de la réaction, le graphique fait voir qu'elle est analogue à celle que nous avons observée avec les cyanures précédents : formation de carbylamine, puis formation de nitrile dont la quantité croît avec la température, tandis que celle de la carbylamine diminue pour devenir nulle à 160°.

V. — Cyanure de nickel.

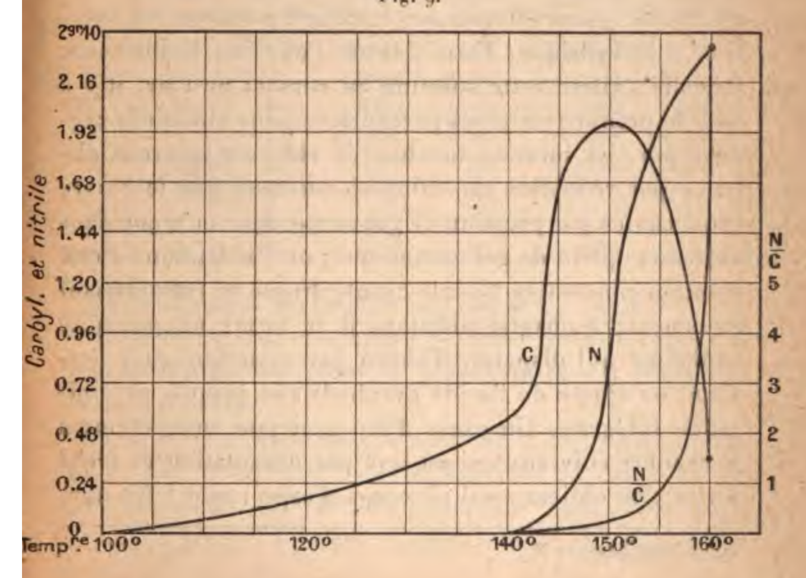
On obtient ce composé en précipitant une solution d'un sel de nickel par une solution de cyanure de potassium; c'est un précipité vert pomme de formule

$$4\,NiCy^2 . 3\,H^2O,$$

qui perd son eau à 200° et se présente alors sous la forme d'un corps amorphe brun. Il m'a donné, avec l'iodure, les résultats suivants :

[illegible]atières.		Tempé-rature.	Durée de l'expé-rience.	Carbylamine		Nitrile		
[illegible]².	C^2H^5I.			trouvée.	pour 100 de $NiCy^2$.	trouvé.	pour 100 de $NiCy^2$.	$\frac{N}{C}$.
	g	°	h	g	g	g	g	°
[illegible]2	8,5	80	4	0	0	0	0	»
[illegible]4	»	100	»	0	0	0	0	»
[illegible]1	»	120	»	0,0055	0,78	0	0	»
[illegible]2	»	140	»	0,0165	0,54	0	0	»
[illegible]4	»	150	2	0,0247	0,81	0	0	0
[illegible]8	»	»	4	0,0605	1,96	0,0275	0,89	0,45
[illegible]1	»	»	8	0,0687	2,28	0,0605	2,00	0,87
[illegible]1	»	»	16	0,0440	1,46	0,0660	2,19	1,50
[illegible]5	»	160	2	0,0220	0,72	0	0	0
10	»	»	4	0,0110	0,35	0,0687	2,25	6,31
[illegible]98	»	»	8	0	0	0,0632	2,15	∞
94	»	»	16	0	0	0,0550	1,87	»

Fig. 9.



Le rendement théorique étant de $49^g,54$ pour 100^g de cyanure de nickel, on voit que l'iodure d'éthyle ne réagit que difficilement sur ce cyanure.

Comme dans les expériences précédentes, on remarque que, à partir de 100°, l'iodure d'éthyle se colore en jaune et que cette coloration augmente avec la température.

Le graphique ci-contre (*fig.* 9) permet de suivre la marche de la réaction et conduit aux mêmes conclusions que nous avions déjà formulées à propos des cyanures précédents.

VI. — Cyanure de cuivre.

Il existe plusieurs cyanures de cuivre : un cyanure cuivreux, un cyanure cuivrique et des cyanures cuivroso-cuivriques. Le cyanure cuivreux est stable; le cyanure cuivrique, au contraire, se décompose rapidement en dégageant du cyanogène [1]. Mes expériences ont porté sur le cyanure cuivreux. J'ai préparé ce composé par l'action de l'acide cyanhydrique sur le chlore cuivreux en solution chlorhydrique. Étant donnée l'extrême facilité avec laquelle s'altère cette solution au contact de l'air, il y a lieu de prendre certaines précautions pour obtenir le cyanure pur. La solution incolore de chlorure cuivreux obtenue par réduction du chlorure cuivreux par le cuivre est décantée par pression de gaz carbonique et reçue dans un matras plein de gaz carbonique; on l'additionne d'une solution concentrée d'acide cyanhydrique en refroidissant fortement; à chaque addition, il se forme un précipité caillebotté qui disparaît d'abord par agitation, puis persiste; on ajoute de l'acide cyanhydrique jusqu'à précipitation intégrale. Un excès d'eau précipite complètement le cyanure cuivreux qui est lavé par décantation et séché à 120°; on obtient ainsi un corps d'aspect tout à fait ana-

(1) Pagenstecher N.

logue à celui du cyanure d'argent et qui répond exactement à la formule Cu^2Cy^2. J'ai fait agir l'iodure d'éthyle sur ce cyanure dans les conditions suivantes :

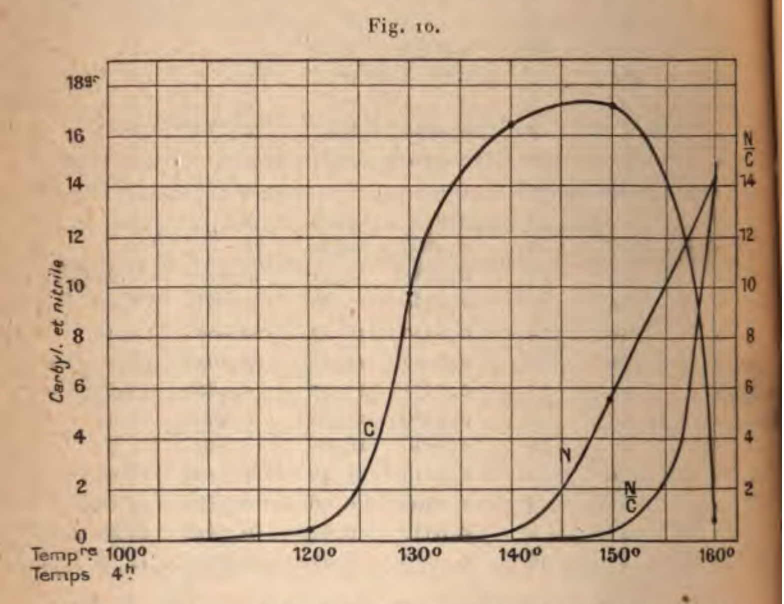
…atières.			Durée	Carbylamine		Nitrile		
…y^2.	C^2H^5I.	Température.	de l'expérience.	trouvée.	pour 100 de Cu^2Cy^2.	trouvé.	pour 100 de Cu^2Cy^2.	$\frac{N}{C}$.
	g	°	h	g	g	g	g	
…4	5	80	2	0	0	0	0	0
…7	»	»	4	0	0	0	0	0
…5	»	»	8	0	0	0	0	0
…1	»	»	16	0,0082	0,16	0	0	0
…9	»	100	2	0	0	0	0	0
…5	»	»	4	0	0	0	0	0
…0	»	»	8	0,0137	0,27	0	0	0
…0	»	»	16	0,0220	0,44	0	0	0
…7	»	120	2	0	0	0	0	0
…2	»	»	4	0,0137	0,26	0	0	0
…3	»	»	8	0,0165	0,32	0	0	0
…7	»	»	16	0,0230	0,45	0,0110	0,21	0,46
…2	»	130	4	0,4950	9,86	0,0030	0,06	0,006
…0	»	140	4	0,8250	16,17	0,0085	0,16	0,009
…6	»	150	2	0,7205	14,23	0,2695	5,32	0,37
…8	»	»	4	0,8774	17,27	0,2805	5,52	0,31
…1	»	»	8	0,8480	16,92	0,3080	6,14	0,36
…0	»	»	16	0,8030	16,06	0,3300	6,60	0,41
…3	»	160	2	0,0715	1,42	0,7150	14,21	10,00
…5	»	»	4	0,0495	0,98	0,7370	14,59	14,88
…8	»	»	8	0,0330	0,64	0,7425	14,61	22,82
…0	»	»	16	0,0110	0,21	0,7480	14,68	69,52

Le rendement théorique était de $30^g,7$ pour 100^g de cyanure de cuivre ; ce cyanure est donc celui qui, après le cyanure d'argent, présente le plus d'aptitude à réagir sur l'iodure d'éthyle.

Dans les conditions où l'on a obtenu le rendement maximum ($17^g,27$ de carbylamine pour 100^g de cyanure), le tube contenait une matière cristalline jaune brun, surmontée d'un peu d'iodure d'éthyle coloré en jaune et de

belles aiguilles jaunes tapissant la paroi de la partie supérieure du tube. A l'ouverture du tube, on ne percevait aucune odeur de carbylamine, ce qui prouve que la combinaison de carbylamine et de cyanure cuivreux est plus stable que la combinaison argentique correspondante. Toutefois, à partir de 120°, la coloration du contenu des tubes indique la formation du composé iodé qui résulte de l'action de la carbylamine sur l'iodure d'éthyle; on en conclut que la combinaison cuivreuse se dissocie pour

Fig. 10.



donner de la carbylamine libre, à une température inférieure à celle qui détermine l'isomérisation. Le cyanure cuivreux se comporte donc d'une façon tout à fait analogue au cyanure d'argent, qu'il ne saurait toutefois remplacer dans la préparation des carbylamines, à cause de sa moindre aptitude à réagir.

Le graphique ci-contre (*fig.* 8) représente la marche du phénomène. Il faut conclure de cette étude que le

cyanure cuivreux réagissant sur l'iodure d'éthyle donne naissance uniquement à de la carbylamine qui se combine au cyanure. Cette combinaison se dissocie sous l'influence de la chaleur en donnant naissance d'abord à de la carbylamine pure, puis à un mélange de carbylamine et de nitrile dans lequel la proportion de nitrile augmente, tandis que celle de carbylamine diminue.

VII. — Cyanure de mercure.

Le cyanure mercurique est un sel blanc, cristallisé en prismes anhydres qu'on peut se procurer à l'état de pureté dans le commerce. Schlagdenhauffen (1), en chauffant le cyanure de mercure avec de l'iodure d'éthyle en présence de l'alcool à 120°, a obtenu le cyanure d'éthyle. Calmels (2), en opérant avec de l'iodure de méthyle à 110°, aurait obtenu la méthylcarbylamine. J'ai fait l'étude de cette réaction dans les conditions suivantes :

Matières.				Carbylamine		Nitrile		
Cy^2.	C^2H^5I.	Température.	Durée de l'expérience.	trouvée.	pour 100 de $HgCy^2$.	trouvé.	pour 100 de $HgCy^2$.	$\frac{N}{C}$.
	g	o	h	g	g	g	g	
,10	5	80	2	0	»	0	»	»
,08	»	»	4	0	»	0	»	»
,01	»	»	8	0	»	0	»	»
,96	»	»	16	0	»	0	»	»
,12	»	100	2	0	»	0	»	»
,05	»	»	4	0	»	0	»	»
,02	»	»	8	0	»	0	»	»
,11	»	»	16	0	»	0	»	»
,09	»	120	2	0	»	0	»	»
0	»	»	4	0	»	0,0275	0,55	»
04	»	»	8	0	»	0,0440	0,87	»
02	»	»	16	0	»	0,0550	1,09	»

(1) *Loc. cit.*
(2) *Loc. cit.*

Matières.		Tempé-rature.	Durée de l'expé-rience.	Carbylamine		Nitrile	
$HgCy^2$.	C^2H^5I.			trouvée.	pour 100 de $HgCy^2$.	trouvé.	pour 100 de $HgCy^2$.
g	g	o	h	g	g	g	g
5,01	»	130	4	0	»	0,1760	3,51
5,10	»	140	4	0	»	0,1475	2,89
5,08	»	150	2	0	»	0,1100	2,16
5,05	»	»	4	0	»	0,1265	2,50
5,11	»	»	8	0	»	0,1100	2,15
4,97	»	»	16	0	»	»	»

Le rendement théorique étant de 43g,6 pour 100g de cyanure de mercure, il semble donc que, au contraire des cyanures d'argent et de cuivre, celui de mercure ne réagisse que fort peu avec l'iodure d'éthyle; en réalité, la remarque suivante montre qu'il n'en est pas ainsi.

Dans aucune de ces expériences, je n'ai pu constater la formation de carbylamine, je n'en ai même jamais observé l'odeur soit à l'ouverture du tube, soit après distillation en présence de cyanure de potassium; il faut donc admettre, soit qu'il ne s'en forme pas, soit que, ainsi que je l'ai observé avec le cyanure de potassium, la carbylamine formée, ne donnant pas avec le cyanure mercurique de combinaison stable, s'unisse à l'iodure d'éthyle. En fait, dès la température de 100°, si l'on prolonge l'expérience entre 8 et 16 heures, on constate une coloration jaune de l'iodure d'éthyle et cette coloration ne fait qu'augmenter avec la température; à 120° les tubes renferment trois couches superposées : une couche d'iodure d'éthyle, une couche solide blanc jaunâtre, une couche brun foncé. Aux températures plus élevées, il n'y a plus que deux couches : de l'iodure d'éthyle brun et une matière sirupeuse noire. Cette matière est un mélange d'iodure mercurique et d'une substance goudronneuse soluble dans l'eau, qui présente tous les caractères de ce composé d'iodure d'éthyle et de carbylamine précédemment décrit. Il est donc démontré

par là que le cyanure de mercure se comporte, au point de vue de la réaction avec l'iodure d'éthyle, comme les sels correspondants des métaux voisins, cuivre et argent; il en diffère en ce qu'il ne donne pas de combinaison stable avec l'éthylcarbylamine qui prend naissance. Rappelons que sa solubilité dans l'eau est un autre caractère qui le sépare des cyanures des métaux lourds.

Si l'on chauffe un mélange de 25^g de cyanure mercurique et 33^g de sulfovinate de potassium bien sec, le mélange fond et dégage du cyanogène sans qu'il distille tout d'abord aucune quantité de liquide; vers 150° on recueille seulement une très faible quantité d'un liquide qui possède des propriétés entièrement irritantes, rappelant celles des éthers isocyaniques; il ne se forme ni carbylamine, ni nitrile.

VIII. — Cyanure double d'argent et de potassium.

On prépare ce sel en ajoutant à une solution de nitrate d'argent une solution de cyanure de potassium, jusqu'à redissolution du précipité de cyanure d'argent qui se forme d'abord; par cristallisation, on obtient un corps blanc anhydre qui répond à la formule AgCy, KCy. L'iodure d'éthyle agit sur ce corps de la façon suivante :

Matières.		Tempé-rature.	Durée de l'expé-rience.	Carbylamine		Nitrile	
...n.	C^2H^5I.			trouvée.	pour 100 de cyanure.	trouvé.	pour 100 de cyanure.
	g	o	h	g	g	g	g
03	5	80	2	0	0	0	0
01	»	»	4	0	0	0	0
05	»	»	8	0	0	0	0
98	»	»	16	0	0	0	0
97	»	100	2	0	0	0	0
96	»	»	4	0	0	0	0
10	»	»	8	0	0	0	0
08	»	»	16	0	0	0	0

Matières		Tempé-rature.	Durée de l'expé-rience.	Carbylamine		Nitrile	
cyan.	C^2H^5I.			trouvée.	pour 100 de cyanure.	trouvé.	pour 100 de cyanure.
g	g	°	h	g	g	g	g
5,08	»	120	2	0	0	0	0
5,07	»	»	4	0	0	0	0
5,0	»	»	8	0	0	0,0110	0,220
5,0	»	»	16	0	0	0,0220	0,440
4,91	»	150	2	0	0	0	0
5,01	»	»	4	0	0	0,0055	0,099
5,02	»	»	8	0	0	0,0275	0,547
0,01	»	»	16	0	0	0,0880	1,756

Le rendement théorique étant de $55^g,2$ pour 100^g de cyanure, on voit quelle faible tendance à réagir possède ce sel. De plus, dans aucune de ces expériences on n'a pu déceler la formation de carbylamine, dont on ne perçoit même pas l'odeur, soit à l'ouverture des tubes, soit après distillation de leur contenu en présence de cyanure de potassium et d'eau. Il faut d'ailleurs noter ici, comme précédemment, la formation à partir de 120° de la combinaison iodo-azotée déjà signalée.

Ce composé ne possède pas l'aptitude à réagir que présentent les sels d'argent, il se comporte bien plutôt comme un sel de potassium; on considère d'ailleurs aujourd'hui ce corps comme le sel de potassium de l'acide argentocyanhydrique $AgCy^2H$ [1]. Dans ces conditions, l'iodure d'éthyle devrait donner naissance à un éther de cet acide : l'argentocyanure d'éthyle; mais ce corps serait précisément le cyanure double d'argent et de carbylamine qu'on obtient à partir du cyanure d'argent et dont nous avons étudié la dissociation; nous avons vu que, au-dessus de 120°, ce composé donne naissance à un mélange de nitrile et de carbylamine, cette dernière en faible quantité et apte à s'unir à l'iodure d'éthyle. Il faut donc conclure

(1) EULER, *Ber.*, t. XXXVI, 1903, p. 1854.

que le cyanure double d'argent et de potassium réagit sur l'iodure d'éthyle comme s'il constituait un argentocyanure de potassium, dont l'éther ne se forme qu'à une température où il n'est plus stable et se décompose complètement en nitrile et carbylamine.

C'est ce que montre l'action des sulfovinates sur le cyanure double de potassium et d'argent. Si, en effet, on chauffe dans un petit ballon en agitant un mélange équimoléculaire de ce sel et de sulfovinate de potassium sec, on voit la masse fondre en un liquide épais et jaunâtre qui dégage une odeur intense de carbylamine, sans qu'il distille aucun liquide si l'on opère à température aussi basse que possible. Par refroidissement on obtient une masse à texture cristalline qui, épuisée par l'eau, laisse comme résidu la combinaison carbylamino-argentique. Il faut donc admettre que c'est bien comme sel de potassium que réagit le cyanure double d'argent et de potassium, en présence des agents d'alcoylation, et que le produit de cette réaction doit être considéré comme un argentocyanure d'éthyle décomposable par le cyanure de potassium :

$$\mathrm{AgNCCNK + SO^4KC^2H^5 = SO^4K^2 + AgNCCNC^2H^5,}$$
$$\mathrm{AgNCCNC^2H^5 + KNC = AzNCCNK + C^2H^5NC.}$$

On voit que, dans cette réaction, on obtient de la carbylamine sans que le cyanure d'argent entre en réaction et intervienne autrement que pour fixer la carbylamine formée et que, de plus, on régénère le composé d'où l'on part. Aussi me suis-je demandé si cette réaction ne pourrait pas être appliquée à la préparation des carbylamines; mais des quelques essais que j'ai effectués il résulte que les rendements obtenus sont plus faibles qu'en partant du cyanure d'argent; en revanche, la carbylamine est très pure.

IX. — Ferrocyanure de potassium.

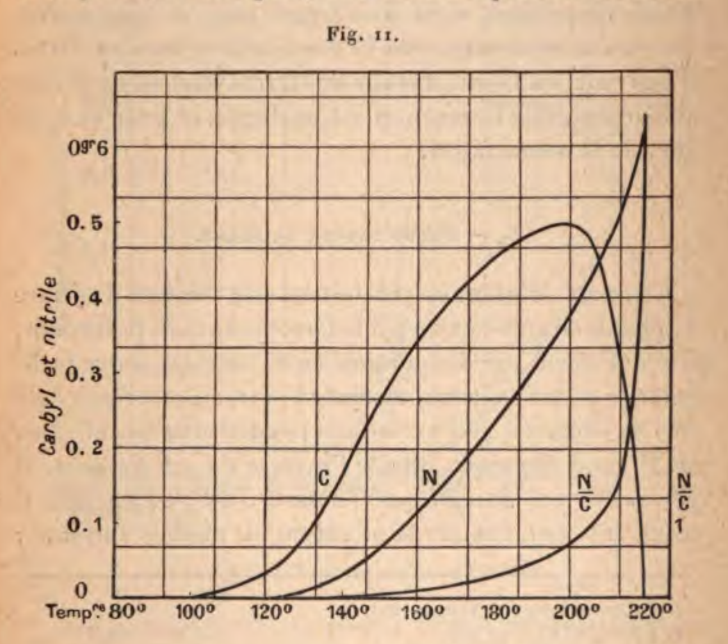
Ce sel cristallise avec 3^{mol} d'eau qu'il perd à 100°. Je l'ai fait réagir sur l'iodure d'éthyle dans les conditions suivantes; comme l'étude des cyanures simples a montré que l'action du temps sur la réaction se ramène à celle de la température, une température plus élevée produisant le même effet qu'une durée de réaction plus considérable, je me suis borné, pour ce qui concerne les cyanures complexes, à faire l'étude d'une seule variable, la température, en donnant à toutes les expériences la durée uniforme de 4 heures.

Matières. Ferro-cyan. (g)	Matières. C^2H^5I. (g)	Tempé-rature. (°)	Durée des expé-riences. (h)	Carbylamine trouvée. (g)	Carbylamine pour 100 du cyan. (g)	Nitrile trouvé. (g)	Nitrile pour 100 du cyan. (g)	$\frac{N}{C}$
5,02	10	80	4	0	0	0	0	»
5,05				0		0		
5,02	»	100	»	0	0	0	0	»
5,04				0		0		
5,02	»	120	»	0,0025	0,04	0	0	0
5,02				0,0025		0		
5,01	»	140	»	0,0082	0,17	0,0015	0,04	0,[illegible]
5,04				0,0095		0,0020		
5,03	»	160	»	0,0165	0,34	0,0070	0,14	0,[illegible]
5,02				0,0170		0,0070		
5,06	»	180	»	0,0232	0,47	0,0121	0,24	0,[illegible]
5,07				0,0222		»		
5,02	»	200	»	0,0241	0,50	0,0185	0,37	0,[illegible]
5,03				0,0256		»		
5,03	»	220	»	0	0	0,0416	0,63	[illegible]
5,01				0		»		

Le rendement théorique étant de 59^g,7 pour 100^g de ferrocyanure de potassium, on voit que ce sel ne réagit que fort peu sur l'iodure d'éthyle.

Quant à la réaction, elle est identique, dans son allure générale, à celles que j'ai étudiées en partant des cyanures simples. A l'ouverture des tubes on ne sentait, dans le cas présent, aucune odeur d'isonitrile; cette odeur était, au contraire, extrêmement vive après la distillation du contenu du tube en présence de cyanure de potassium et de potasse. D'où il faut conclure que la carbylamine était tout d'abord contenue dans une combinaison non dissociable à la température ordinaire et d'où la distillation a eu pour effet de la dégager. Cette combinaison était d'ailleurs dissociable sous l'action de la chaleur, car, d'une part, de la carbylamine libre s'est unie à l'iodure d'éthyle et, d'autre part, une certaine quantité de nitrile

Fig. 11.



a pris naissance à partir de 140°. Le graphique ci-contre (*fig.* 11) est d'ailleurs tout à fait analogue aux précédents.

Quelle est, dans le cas présent, la combinaison dissociable qui prend naissance? C'est, sans aucun doute, du ferrocyanure d'éthyle. Buff (1), en faisant passer à froid un courant d'acide chlorhydrique dans une solution d'acide ferrocyanhydrique dans l'alcool absolu, avait obtenu un corps cristallisé qui, desséché sur de la chaux vive, répondait à la formule d'un ferrocyanure d'éthyle. M. Freund (2) a montré que le corps ainsi obtenu n'a nullement cette constitution; mais il a réussi à préparer le ferrocyanure d'éthyle en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur le ferrocyanure d'argent. Il obtint ainsi un corps cristallisé qui se détruit vers 212° avec dégagement d'isonitrile; on voit que, d'après les expériences qui viennent d'être rapportées, c'est bien entre 200° et 212° qu'on observe la destruction de la combinaison formée. Nous allons voir, en faisant l'étude des ferrocyanures de plomb et d'argent, que la réaction est analogue et peut s'expliquer de la même façon.

X. — Ferrocyanure de plomb.

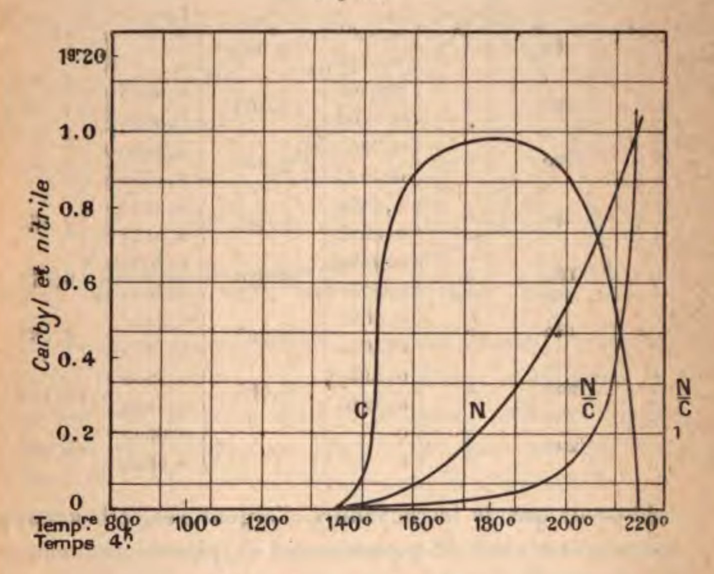
Ce corps s'obtient en précipitant une solution d'acétate de plomb en grand excès par le ferrocyanure de potassium, lavant à chaud par décantation aussi longtemps que le liquide se colore en jaune, essorant à la trompe, lavant à l'alcool et séchant à 100°; c'est une poudre blanche anhydre. M. Freund remarque que, à l'inverse du sel d'argent, il ne semble pas attaqué par l'iodure d'éthyle; en fait, il réagit très peu, comme le montrent les chiffres suivants :

---

(1) *Ann. Chem.*, t. XCI, p. 253.
(2) *Ber.*, t. XXI, p. 931.

atières.			Durée	Carbylamine		Nitrile		
o- .	C^2H^5I.	Tempé-rature.	des expé-riences.	trouvée.	pour 100 de cyan.	trouvé.	pour 100 de cyan.	$\frac{N}{C}$.
	g	o	h	g	g	g	g	
3	6	80	4	0	0	0	0	»
1	»	100	»	0	0	0	0	»
9	»	120	»	0	0	0	0	»
8	»	140	»	0	0	0	0	0
2	»	160	»	0,0550	0,91	0,0030	0,05	0,05
	»	180	»	0,0580	0,96	0,0138	0,23	0,25
1	»	200	»	0,0560	0,93	0,3056	0,51	0,55
5	»	220	»	0	0	0,741	1,14	∞

Fig. 12.



XI. — Ferrocyanure d'argent.

On prépare le ferrocyanure d'argent en précipitant une solution de nitrate d'argent par du ferrocyanure de potassium ; on obtient un précipité blanc tout à fait analogue au cyanure d'argent ; il bleuit au contact de l'air, lentement

à froid, rapidement à chaud et se décompose à 100°, s'il est humide, en dégageant de l'acide cyanhydrique; pour le sécher rapidement il suffit de le laver à l'alcool, puis à l'éther et de l'abandonner dans le vide sur l'acide sulfurique; ainsi préparé il se présente sous forme d'un corps blanc jaunâtre qui répond à la formule $Cy^6FeAg^4H^2O$. C'est à l'aide de ce sel que Freund a préparé le ferrocyanure d'éthyle. J'ai obtenu les résultats suivants :

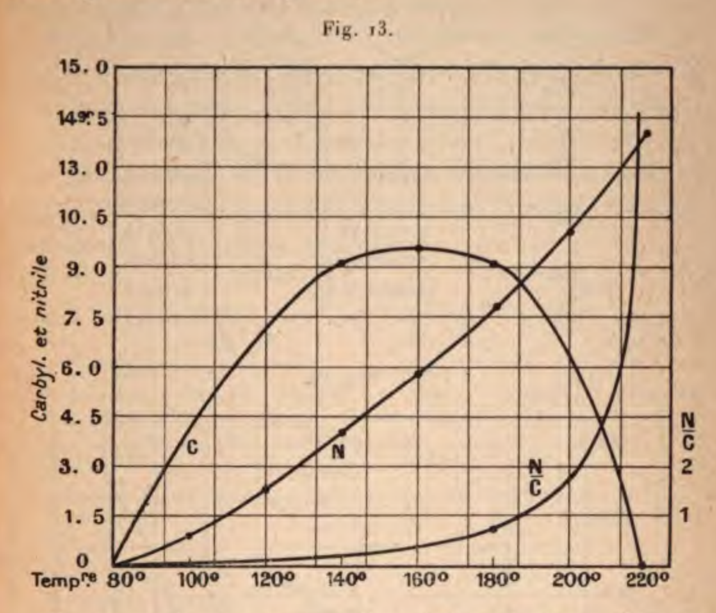
Matières.				Carbylamine		Nitrile		
Ferro-cyan.	C^2H^5I.	Tempé-rature.	Durée des expé-riences.	trouvée.	pour 100 de cyan.	trouvé.	pour 100 de cyan.	$\frac{N}{C}$
5g,15 5,07	5g	80°	4h	0g,0165 0,0170	0g,325	0g 0	0g	»
5,01 5,09	»	100	»	0,0220 0,2100	4,265	0,0605 0,0580	1,165	0,27
5,10 5,12	»	120	»	0,3850 0,3545	7,230	0,1400 0,1350	2,685	0,37
5,01 5,02	»	140	»	0,4850 0,4624	9,445	0,2145 0,2135	4,265	0,4
5,01 5,00	»	160	»	0,4950 0,4731	9,670	0,3025 0,3022	6,045	0,6
5,05 5,03	»	180	»	0,4655 0,4650	9,225	0,4150 0,4110	8,185	0,8
5,06 5,02	»	200	»	0,3130 0,3210	6,285	0,5200 0,5100	10,210	1,6
4,98 5,02	»	220	»	0 0	0	0,6620 0,6800	13,865	∞

On voit que le ferrocyanure d'argent réagit beaucoup mieux que les sels de potassium et de plomb (rendement théorique 28g,8 pour 100g de ferrocyanure).

Le contenu des tubes, qui ne présente aucune odeur d'isonitrile, est constitué par un mélange de ferrocyanure d'éthyle en belles aiguilles blanches soyeuses, d'iodure d'argent et de ferrocyanure d'argent en excès qui le colore en bleu; l'iodure d'éthyle se colore en brun au fur et

à mesure que la température s'élève. Le graphique ci-contre montre que la marche de la réaction est tout à fait analogue à celle que présentent les autres ferrocyanures et en général tous les cyanures.

Fig. 13.



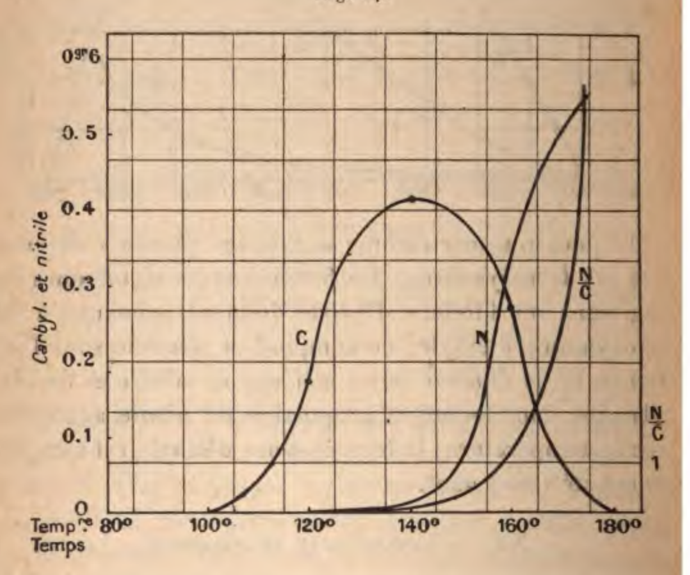
On peut résumer comme il suit les résultats obtenus avec les ferrocyanures : les ferrocyanures métalliques en réagissant sur l'iodure d'éthyle donnent naissance à du ferrocyanure d'éthyle; ce composé se dissocie sous l'influence de la chaleur en un mélange de nitrile et de carbylamine dans lequel la proportion de nitrile augmente avec la température; le ferrocyanure d'éthyle est complètement détruit à 220°.

XII. — Ferricyanure de potassium.

Ce sel cristallise anhydre; il suffit de le laisser quelques heures à 100° pour l'obtenir complètement privé d'eau. Il donne avec l'iodure d'éthyle les résultats suivants :

Matières.			Durée	Carbylamine		Nitrile	
Ferri-cyan.	C^2H^5I.	Tempé-rature.	des expé-riences.	trouvée.	pour 100 de cyan.	trouvé.	pour 100 de cyan.
g	g	o	h	g	g	g	g
6,12	10	80	4	0	0	0	»
6,01	»	»	»	0	0	0	»
6,06	»	100	»	0	0	0	»
6,03	»	»	»	0	0	0	»
6,0 / 6,11	»	120	»	0,0110 / 0,0120	0,185	0 / 0	0
6,07 / 6,01	»	140	»	0,0275 / 0,0234	0,415	0,0027 / 0,0030	0,0465
6,03 / 5,98	»	160	»	0,0165 / 0,0170	0,275	0,0220 / 0,0235	0,370
6,0	»	180	»	0	0	0,0335	0,55

Fig. 14.



Cette réaction est, on le voit, tout à fait analogue ave celle que nous avons observée avec les ferrocyanures.

XIII. — Ferricyanure d'argent.

On obtient ce sel en traitant une solution de nitrate d'argent par le ferricyanure de potassium ; c'est un précipité orangé qui, séché à 100°, devient vert en perdant de l'acide cyanhydrique ; pour l'obtenir anhydre je l'essorais à la trompe et, après lavage à l'alcool et à l'éther, je l'abandonnais dans le vide sur l'acide sulfurique ; on obtient ainsi une poudre brune qui correspond exactement à la formule $Cy^{12}Fe^2Ag^6$. En le faisant réagir sur l'iodure d'éthyle j'ai obtenu les résultats suivants :

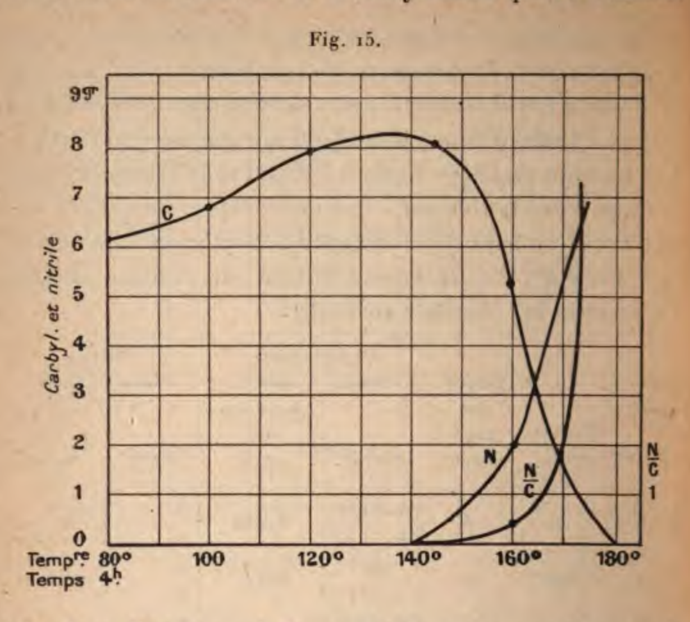
atières.				Carbylamine		Nitrile		
i- ı.	C^2H^5I.	Température.	Durée des expériences.	trouvée.	pour 100 de cyan.	trouvé.	pour 100 de cyan.	$\frac{N}{C}$.
5 1	15^{g}	80°	4^{h}	0^{g},3107 0,3156	6^{g},220	0^{g} 0	0^{g}	»
2 2	»	100	»	0,3437 0,3412	6,81	0 0	0	»
3	»	120	»	0,3998 0,4006	7,97	0 0	0	»
1	»	140	»	0,4050 0,4005	8,04	0 0	0	0
5 3	»	160	»	0,2700 0,2710	5,36	0,1017 0,1020	2,015	0,37
1 1	»	180	»	0 0	0	0,3440 0,3500	6,92	∞

On voit que les ferricyanures se comportent vis-à-vis de l'iodure d'éthyle exactement comme les ferrocyanures.

Ils donnent naissance à une combinaison de carbylamine qui est décomposée par distillation en présence de cyanure de potassium avec mise en liberté de la carbylamine. Cette combinaison, qui est sans doute un ferricyanure d'éthyle, ne se dissocie pas à la température ordinaire, car on ne perçoit aucune odeur d'isonitrile à l'ouverture

des tubes ; mais elle se dissocie à température plus élevée en donnant naissance à de la carbylamine qui se combine

Fig. 15.



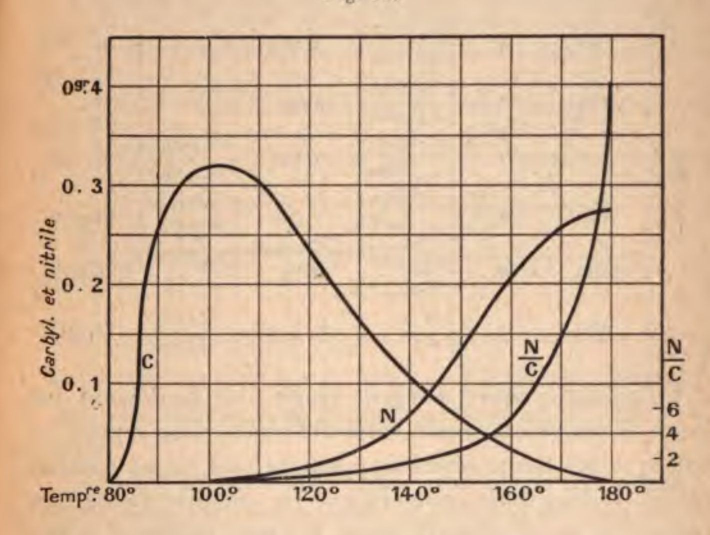
à l'iodure d'éthyle et à du nitrile dont la proportion croît avec la température (*fig.* 15).

XIV. — Cobalticyanure de potassium.

Ce sel se prépare en ajoutant une solution de cyanure de potassium à une solution de nitrate de cobalt ; il se fait un précipité de cyanure cobalteux qu'on redissout dans un excès de cyanure de potassium ; on laisse la solution s'oxyder à l'air, puis on concentre. On purifie le sel en le reprenant par l'acide acétique et le précipitant par l'alcool. On l'obtient ainsi sous la forme d'une matière cristalline anhydre, légèrement jaunâtre, qui répond à la formule $Cy^{12}Co^2K^6$. L'action de l'iodure d'éthyle sur ce corps m'a donné les résultats suivants :

…atières.				Carbylamine		Nitrile		
…l-n.	C^2H^5I.	Tempé-rature.	Durée des expé-riences.	trouvée.	pour 100 de cyan.	trouvé.	pour 100 de cyan.	$\frac{N}{C}$.
	g	o	h	g	g	g	g	
…7	10	80	4	0	0	0	0	
…1	»	100	»	0,0165	0,32	0	0	0
…2	»	120	»	0,0125	0,24	0,0010	0,03	0,11
…	»	140	»	0,0060	0,11	0,0035	0,07	0,63
…	»	160	»	0,0020	0,04	0,0110	0,22	5,50
…3	»	180	»	0	0	0,0135	0,26	∞

Fig. 16.



On voit que le cobalticyanure de potassium ne réagit que très faiblement sur l'iodure d'éthyle. La réaction est d'ailleurs identique dans son allure générale à toutes celles que nous avons étudiées jusqu'ici : formation d'une combinaison de carbylamine décomposable par le cyanure de potassium et dissociable par la chaleur en donnant naissance à une proportion croissante de nitrile.

XV. — Cobalticyanure d'argent.

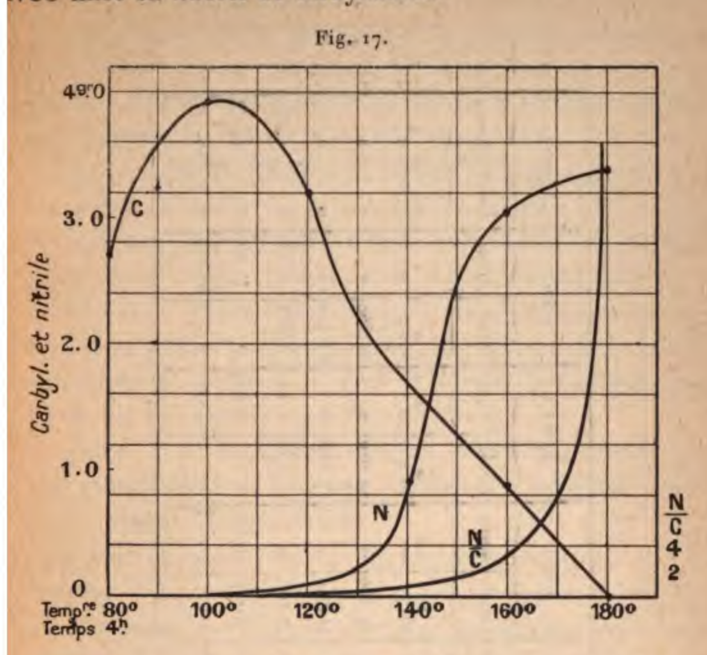
On obtient ce sel en précipitant une solution de nitrate d'argent par une solution de cobalticyanure de potassium; c'est un corps blanc anhydre, d'aspect analogue au cyanure d'argent. Traité par l'iodure d'éthyle, il m'a donné les chiffres suivants :

Matières.			Durée	Carbylamine		Nitrile		
Cobalticyan.	C^2H^5I.	Température.	des expériences.	trouvée.	pour 100 de cyan.	trouvé.	pour 100 de cyan.	N/C
5,03 g	5 g	80°	4 h	0,1347 g	2,66 g	0 g	0 g	
5,05				0,1350		0		
5,01	»	100	»	0,1980	3,93	0	0	0
5,01				0,1960		0		
5,02	»	120	»	0,1607	3,21	0,0055	0,108	0,0
5,06				0,1620		0,0055		
5,0	»	140	»	0,0852	1,73	0,0495	0,970	0,
5,01				0,0883		0,0480		
5,08	»	160	»	0,0440	0,89	0,1540	3,055	3,
5,07				0,0475		0,1545		
5,02	»	180	»	0	0	0,1730	3,395	∞
5,07				0		0,1700		

Le cobalticyanure d'argent réagit plus facilement que le sel de potassium, mais, cette différence mise à part, on voit que les deux réactions sont de tout point comparables. Il faut donc conclure que les cobalticyanures, en réagissant sur l'iodure d'éthyle, donnent naissance à une combinaison de carbylamine, vraisemblablement un cobalticyanure d'éthyle, qui est stable à la température ordinaire (absence d'odeur à l'ouverture des tubes), mais qui se dissocie sous l'influence de la température en donnant un mélange de carbylamine qui s'unit à l'iodure d'éthyle et de nitrile dont la proportion augmente rapidement avec la température. Cette combinaison est décomposée par

distillation en présence de cyanure de potassium et d'eau avec mise en liberté de carbylamine.

Fig. 17.



Action des iodures alcooliques sur le cyanure d'argent.

J'ai étudié l'action sur le cyanure d'argent des iodures de méthyle, éthyle, propyle, isobutyle, isoamyle, hexyle, benzyle.

L'iodure d'hexyle a été obtenu par l'action de l'iode sur la mannite en solution aqueuse en présence du phosphore blanc ; c'est l'iodure secondaire

$$CH^3 - (CH^2)^3 - CHI - CH^3 \quad (^1).$$

J'ai chauffé en tubes scellés pendant 4 heures un mélange formé de poids égaux (5g) de cyanure d'argent et

(1) Hecht, *Liebig's Annalen*, t. CCIX, p. 311. Récemment Basetti (*Bull. Soc. chim.*, t. XXXIII, 1905, p. 691) a montré que ce corps renferme une certaine quantité d'iodo-3-hexane.

Températures.	CH^3I.		C^2H^5I.		C^3H^7I.		C^4H^9I.		$C^5H^{11}I$.		$C^6H^{13}I$.		$C^6H^5CH^2I$.	
	Carbyl.	Nitrile.	Carbyl.	Nitrile.	Carbyl.	Nitrile.	Carbyl.	Nitrile.	Carbyl.	Nitrile.	Carbyl.	Nitrile.	Carbyl.	Nitrile.
Rendement théorique.	g 15,3	g 0	g 20,9	g 0	g 25,7	g 0	g 30,9	g 0	g 33,9	g 0	g 38,8	g 0	g 43,6	g 0
80°	13,110	0	20,491	0	24,350	0	29,010	0	31,558	0	0	0	31,298	0
100°	12,831	0	17,410	0	21,740	0	17,388	0	25,402	0	0	0,101	17,313	0,031
120°	4,536	0	7,862	0	7,004	0	4,630	0,112	3,556	0,590	0	1,330	0	1,824
140°	1,492	0	0,080	0,220	0,238	0,351	0	6,154	0	9,280	0	4,580	0	4,931
160°	0,010	0,548	0	14,860	0	20,684	0	24,990	0	30,020	0	10,112	0	12,115

d'iodure alcoolique (ce dernier étant ainsi en excès dans tous les cas) aux températures de 80°, 100°, 120°, 140° et 160°. Les chiffres obtenus par le dosage des nitriles et des carbylamines sont réunis dans le Tableau ci-contre; chacun d'eux représente la moyenne de deux dosages et est rapporté à 100g de cyanure d'argent.

On voit que la quantité de nitrile formée dépend de la température de la réaction et de la nature de l'iodure alcoolique; pour une même température elle est d'autant plus élevée que l'iodure est plus chargé en carbone.

Je n'ai pu obtenir avec l'iodure d'hexyle aucune quantité appréciable de carbylamine, mais seulement de petites quantités de nitriles. Il faut d'ailleurs remarquer que l'iode est fixé sur un carbone secondaire.

Quant à la benzylcarbylamine, elle s'isomérise avec une grande facilité; la simple ébullition à la pression normale l'isomérise rapidement.

Remarques sur l'alcoylation des cyanures métalliques. — Examinons d'abord le cas des cyanures simples. Si l'on passe en revue la série des graphiques qui représentent la marche de leurs réactions d'alcoylation en fonction de la température, on remarque que la plupart de ces graphiques ont la même forme; ils montrent que, lorsqu'on chauffe un mélange de cyanure métallique et d'iodure d'éthyle, il se forme une carbylamine qui s'unit au cyanure pour former une combinaison qu'on peut décomposer ensuite par le cyanure de potassium, avec mise en liberté de la carbylamine; c'est la quantité de carbylamine que représente, dans les graphiques, en fonction de la température, la courbe C. Cette courbe montre que la quantité de carbylamine ainsi formée diminue à partir d'une certaine température jusqu'à s'annuler; mais, dans l'intervalle, une quantité croissante de nitrile N prend naissance; de sorte que, dans tous les cas, le rapport $\frac{N}{C}$

tend vers l'infini. Nous avons remarqué, de plus, qu'une certaine quantité de carbylamine est mise en liberté au cours de la réaction et se combine à l'iodure d'éthyle pour former un composé qui n'est plus apte à la régénérer.

Deux cyanures, formés par des métaux que pourtant rien ne rapproche, le potassium et le mercure, semblent faire exception à cette règle, mais cette exception est plus apparente que réelle. En effet, dans les deux cas, par suite de l'instabilité de la combinaison du cyanure et de la carbylamine, cette dernière reste libre et on la retrouve à l'état de dérivé iodé provenant de sa combinaison avec l'iodure d'éthyle, lorsque la température de la réaction n'est pas assez élevée pour qu'elle s'isomérise. De plus, pour ce qui concerne le cyanure de potassium, l'action des sulfovinates met bien en évidence la formation de carbylamines, et l'on remarquera que le graphique qui représenterait la marche de cette réaction serait, en somme, calqué sur la partie droite de tous les autres graphiques et, en particulier, sur celui qui se rapporte au cyanure d'argent. Il est donc très vraisemblable que si l'on pouvait remplacer, dans le cyanure de potassium, le métal par un radical alcoolique à une température inférieure à 100°, ce cyanure se comporterait identiquement comme les autres.

On peut donc dire que, d'une façon générale, les cyanures donnent à basse température uniquement de la carbylamine, à une certaine température, plus élevée que la précédente, uniquement du nitrile et, aux températures intermédiaires, un mélange en proportions variables des deux isomères.

Que les cyanures donnent naissance à basse température à des carbylamines, ce fait ne me paraît pouvoir s'expliquer qu'en admettant, avec Nef, qu'ils répondent, à cette température au moins, à la formule isocyanique $M - N = C$.

Quant à la formation de nitrile à température plus élevée, on peut émettre à cet égard plusieurs hypothèses.

Ou bien la constitution des cyanures métalliques est modifiée par une élévation de température, un nombre de plus en plus grand de leurs molécules prenant la formule cyanique MCN; ce qui revient, en somme, à considérer les cyanures comme formant un mélange allélotrope dont l'état d'équilibre est fonction de la température.

Ou bien la constitution des cyanures est fixe, mais ils réagissent suivant des modes différents aux différentes températures.

Ou bien, enfin, la carbylamine qui prend naissance à basse température s'isomérise à température plus élevée.

Examinons ces trois hypothèses. Je ne pense pas qu'on puisse considérer les cyanures comme un mélange allélotrope des deux isomères MNC et MCN, ces deux formes étant susceptibles de se transformer l'une dans l'autre par oscillation du métal entre le carbone et l'azote, et l'état d'équilibre entre ces deux formes étant fonction de la température. D'une part, en effet, les travaux de Knorr ont montré qu'on doit toujours attribuer une structure fixe aux substances solides. D'autre part, si la fonction isonitrile se transforme aisément en fonction nitrile sous l'action de la chaleur, c'est que cette dernière est plus stable, et elle persiste lorsque la température s'abaisse; or, il n'en est pas ainsi pour ce qui concerne les cyanures : du cyanure d'argent chauffé à 120°, puis ramené à la température ordinaire, a gardé toutes ses propriétés primitives, tant physiques que chimiques; il est donc vraisemblable que, sous l'influence de la chaleur, il n'a jamais pris la forme cyanique qui est très stable et qu'il garderait après retour à la température normale.

Plus satisfaisante est la deuxième hypothèse, qui consiste à supposer, avec Nef, que les cyanures, possédant en réalité la forme isocyanique, peuvent réagir de deux

façons différentes, soit par substitution, soit par addition suivie de décomposition d'une combinaison instable, comme le montrent les équations suivantes :

$$(1) \qquad MNC + RI = MI + RNC,$$

$$(2) \qquad MNC + RI = M - \boxed{N = C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup R}{\diagdown I}} = MI + RCN.$$

Cette hypothèse, imaginée par Nef pour expliquer la formation simultanée de nitrile et de carbylamine dans l'alcoylation du cyanure de potassium, s'appliquerait également aux faits que j'ai observés; il suffirait de supposer qu'à température élevée c'est la réaction (2) qui se produit uniquement, tandis que, à basse température, les deux modes de réagir s'observent simultanément. Mais il n'y a là qu'une simple hypothèse, car en fait on n'a jamais isolé de dérivés de la forme $M - N = C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup R}{\diagdown I}$, et il est bien difficile de s'expliquer d'autre part pourquoi, dans des conditions identiques de température, deux molécules voisines pourraient réagir simultanément de deux façons différentes. Enfin, cette hypothèse s'adapte mal aux phénomènes observés dans l'alcoylation des cyanures par les sulfovinates.

Tout nous porte, au contraire, à admettre la troisième hypothèse que nous avons formulée : la carbylamine, formée à basse température, s'isomérise sous l'influence de la chaleur. Nous avons, en effet, constaté ce fait sur l'éthylcarbylamine; en l'étudiant de plus près, nous avons vu que l'isomérisation est précédée de polymérisation et que c'est le polymère en se détruisant qui donne naissance au nitrile. Nous avons vu également que les combinaisons formées par l'éthylcarbylamine et les cyanures se dissocient sous l'influence de la chaleur en donnant naissance à du nitrile. Il y a d'ailleurs analogie frappante entre ces deux phénomènes, et il semble que les carbylamines

ne puissent s'isomériser qu'après être entrées en combinaison, soit avec elles-mêmes, soit avec une autre substance, la dissociation de cette combinaison donnant naissance à une certaine quantité de nitrile correspondante. C'est ainsi que, pour ce qui concerne le cyanure d'argent, nous avons montré que la combinaison carbylamino-argentique se dissocie à partir de 120° en donnant une certaine quantité de nitrile; ce phénomène doit évidemment se produire au cours de la réaction à haute température de l'iodure d'éthyle sur le cyanure d'argent.

D'autres faits, antérieurement constatés, viennent d'ailleurs appuyer cette manière de voir. Hofmann avait montré que les carbylamines cycliques se combinent facilement au soufre. Partant de ce fait, Weith ([1]) prépara le phénylsénévol en faisant réagir le soufre sur la carbylamine qui se dégage d'un mélange de chloroforme, d'aniline et de potasse alcoolique; cet auteur essaya ensuite de revenir à la carbylamine en faisant agir le cuivre sur le sénévol obtenu; dans ces conditions, il se forme bien du sulfure de cuivre en même temps qu'il se dégage une forte odeur de carbylamine, mais le résultat de la réaction est presque exclusivement du benzonitrile; il y a donc eu transformation de la carbylamine naissante en nitrile :

$$C^6H^5-N=C=S+Cu^2=Cu^2S+C^6H^5-N=C,$$
$$C^6H^5-N=C=C^6H^5-C\equiv N.$$

C'est par une réaction du même ordre que la diphénylthiourée donne du nitrile :

$$CS\begin{matrix}\diagup NH.C^6H^5\\ \diagdown NH.C^6H^5\end{matrix}+Cu^2=Cu^2S+C^6H^5CN+C^6H^5NH^2.$$

On sait, enfin, que les carbylamines agissent sur les

([1]) *Ber.*, t. XXI, 1873.

acides organiques en les déshydratant et fixant 1^{mol} d'eau :

$$C^6H^5-N=C+H^2O=C^6H^5-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}=O.$$

Or, on peut déshydrater la formanilide ainsi formée en la chauffant avec de la poudre de zinc, mais on obtient non pas la carbylamine primitive, mais le nitrile correspondant.

Il paraît donc y avoir là un fait très général : les carbylamines se combinent avec une extrême facilité, soit avec elles-mêmes, soit avec d'autres molécules, et les combinaisons ainsi formées, lorsqu'elles sont décomposables, ne régénèrent qu'un mélange de nitrile et de carbylamine dans lequel la proportion de nitrile est d'autant plus élevée que la réaction de dissociation s'est effectuée à plus haute température.

Pour ce qui concerne les cyanures alcalins, dont l'alcoylation donne toujours un grand excès de nitrile, on ne peut admettre que la carbylamine qui prend naissance soit mise en liberté, puis s'isomérise ; en effet, la température à laquelle la réaction s'effectue est, en général, inférieure à celle (120°) à laquelle commence l'isomérisation, et l'on sait de plus que les carbylamines libres se combinent aux iodures alcooliques. On est conduit ainsi à admettre que les cyanures présentent en réalité des molécules doubles $MNC=CNM$, leurs carbones bivalents ayant une tendance plus ou moins grande à s'unir. Le fait est certain pour quelques-uns, tels que Cu^2Cy^2 ; probable pour d'autres, tels que le cyanure d'argent (Berthelot). Dès lors, la réaction générale d'alcoylation est la suivante :

$$MNC=CNM+RI=MI+MNC=CNR,$$

ce dernier composé se dissociant à des températures variables avec la nature du métal M pour donner un mélange de nitrile et de carbylamine. On n'obtient de carbylamine

que dans le cas où cette combinaison est stable à la température à laquelle s'effectue la réaction (cas du cyanure d'argent); si, au contraire, elle est dissociable, on obtient une quantité de nitrile d'autant plus grande que la dissociation s'effectue à plus basse température (cas du cyanure de potassium).

Cette hypothèse s'applique au cas des cyanures de forme MNC = CNM′, tels que le cyanure double d'argent et de potassium AgNC = CNK. Ce composé se comporte comme un sel de potassium; il ne réagit sur l'iodure d'éthyle qu'à une température à laquelle la combinaison $AgNC = CNC^2H^5$ n'est pas stable et donne du nitrile; mais, sous l'action des sulfovinates, il réagit à basse température et donne naissance à la combinaison argentique d'où l'on peut séparer la carbylamine.

Les ferrocyanures, ferricyanures et cobalticyanures donnent naissance à un mélange de nitrile et de carbylamine, à proportion croissante de nitrile; c'est que les éthers des acides ferrocyanhydriques, ferricyanhydriques, cobalticyanhydriques sont instables et se dissocient sous l'influence de la chaleur en carbylamine et nitrile. On peut tirer de ce fait une conséquence intéressante concernant la structure de ces éthers. On doit admettre, comme nous l'avons fait pour les cyanures et pour la même raison, que les groupements C — Az s'y présentent sous forme isocyanique, c'est-à-dire avec soudure du métal à l'azote. On sait que, pour les ferrocyanures, on a proposé plusieurs formules de constitution. M. Friedel a proposé la structure suivante :

```
                 NK
                 C
               /   \
     / N = C         CNK
  Fe<      |          |
     \ N = C         CNK
               \   /
                 C
                 NK
```

On a considéré également ce corps comme dérivant de l'acide tricyanhydrique et répondant au schéma suivant :

```
          K
        ╱C—N╲
      N⫽     ⫽CK
        ╲C=N╱
   Fe<
        ╱C=N╲
      N⫽     ⫽CK
        ╲C—N╱
          K
```

On ne s'explique pas comment cette dernière formule permettrait la formation de carbylamine par alcoylation; une telle formule ne saurait donner, en effet, par substitution d'un radical alcoolique au potassium, qu'un corps à fonction nitrile qui, on le sait, ne se transforme en aucun cas en fonction isonitrile; tandis que nous avons vu combien la transformation inverse est aisée. Il y a là un argument en faveur de la formule de M. Friedel.

CHAPITRE IV.

Thermochimie des carbylamines.

Pour étudier au point de vue thermochimique la formation des carbylamines, j'ai dû déterminer les chaleurs de combustion et de formation de quelques-uns des argentocyanures alcooliques que j'ai préparés.

Cette détermination a présenté quelques difficultés tenant à la nature de ces composés, qui possèdent une notable tension de dissociation à la température ordinaire avec tendance à se séparer en cyanure métallique et carbylamine et n'ont, par suite, de composition fixe qu'en présence d'un excès de carbylamine. D'autre part, ces composés dont quelques-uns renferment plus de la moitié de leur poids de métal brûlent très incomplètement dans

la bombe calorimétrique; il était dès lors indiqué d'employer les carbylamines correspondantes comme substances auxiliaires pour déterminer la combustion complète.

Cette manière d'opérer rendait indispensable la connaissance des chaleurs de combustion des carbylamines; or nous n'avons jusqu'ici que deux données à cet égard concernant la méthyl- et l'éthylcarbylamine. M. Lemoult (1) indique comme chaleur de combustion moléculaire pour la méthylcarbylamine $318^{Cal},7$ et pour l'éthylcarbylamine $479^{Cal},2$, les chaleurs de formation de ces deux corps étant respectivement $-26^{Cal},7$ et $-23^{Cal},8$. J'ai fait à nouveau ces déterminations et suis arrivé, comme on le verra, à des chiffres très peu différents des précédents.

J'ai de plus étendu ces déterminations à un certain nombre d'autres carbylamines. J'indiquerai les résultats que j'ai obtenus, d'abord avec les carbylamines, puis avec les argentocyanures alcooliques.

I. — Chaleurs de combustion et de formation des carbylamines.

Je ne me suis pas servi d'ampoules de verre pour peser ces corps et les introduire dans la bombe, parce que j'ai observé que ce procédé permet rarement une combustion complète du liquide, une quantité notable de noir de fumée restant le plus souvent dans la partie effilée et au contact de la capsule de platine de la bombe. J'ai fait usage du procédé indiqué par Berthelot et qui consiste à pesér les liquides volatils dans un vase recouvert par un sac de collodion; seulement, j'ai remplacé la capsule de platine par un petit vase de verre cylindrique à parois extrêmement minces, que je recouvrais par un disque de

(1) *Comptes rendus*, t. CXLIII, p. 902.

collodion séché à 100° dont les bords repliés adhéraient à la paroi du verre; le tout constituait une petite cellule hermétiquement close. Connaissant le poids de ce couvercle de fulmi-coton, je tenais compte de la chaleur produite par sa combustion à raison de 2782^{cal} par gramme (Sarreau et Vieille). Au moment de l'introduire dans la bombe, je perforais le couvercle d'un coup d'aiguille, de façon à éviter sa rupture par la pression de l'oxygène. Il faut, de plus, éviter avec soin tout contact entre le fulmi-coton et les carbylamines qui le gonflent et le dissolvent rapidement. Enfin, ayant observé d'une façon constante la formation de noir de fumée entre le fond de la cellule et la capsule de platine de la bombe, j'obviais à cet inconvénient en introduisant dans cette capsule une petite quantité d'eau qui s'oppose à l'entrée des vapeurs combustibles dans cet espace rétréci, et dont il est facile de tenir compte dans le calcul. Cette technique m'a donné des résultats très satisfaisants et s'applique à la combustion des composés argentiques et cupriques dont la combustion au contact de la nacelle de platine altère immédiatement cette dernière par alliage du métal au platine.

J'ai déterminé les chaleurs de combustion et de formation des méthyl-, éthyl-, propyl-, butyl-, amyl-, allyl-, benzylcarbylamine. J'ai obtenu les résultats suivants à pression constante :

1. — *Méthylcarbylamine* CH^3NC.

Point d'ébullition = 59°,5.

	1.	2.	3.
Poids de substance.............	$0^g,8533$	$1^g,2111$	$0^g,6971$
Cellule de verre..................	$2^g,0320$	$2^g,1321$	$2^g,0221$
Coton-poudre..................	$0^g,0325$	$0^g,0238$	$0^g,0432$
Eau ajoutée.....................	15^{cm^3}	15^{cm^3}	15^{cm^3}
Δt apparente..................	2°,260	3°,190	1°,860
Correction.....................	0°,020	0°,040	0°,025
Δt corrigée.....................	2°,280	3°,230	1°,885

	1.	2.	3.
$\Sigma\mu$	2962,4	2962,4	2962,4
Chaleur dégagée brute	$6754^{cal},272$	$9568^{cal},552$	$5584^{cal},124$
Combustion du fer	$14^{cal},520$	$14^{cal},520$	$14^{cal},520$
Combustion du coton-poudre	$90^{cal},415$	$66^{cal},211$	$120^{cal},182$
Formation de NO^3H	$5^{cal},547$	$5^{cal},708$	$6^{cal},512$
Chaleur de combustion	$6643^{cal},790$	$9482^{cal},113$	$5442^{cal},910$
Soit pour 1^g	$7785^{cal},99$	$7829^{cal},33$	$7807^{cal},93$
Soit pour 1^{mol}	$319^{Cal},2$	$321^{Cal},0$	$320^{Cal},1$

Moyennes des trois expériences :

Chaleur de combustion moléculaire	$320^{Cal},1$
Chaleur de formation moléculaire	-28^{Cal}

2. — *Éthylcarbylamine* C^2H^5NC.

Point d'ébullition = $78^\circ,1$.

	1.	2.
Poids de la substance	$0^g,6202$	$0^g,8524$
Cellule de verre	$2^g,1156$	$2^g,3396$
Coton-poudre	$0^g,0284$	$0^g,0434$
Eau ajoutée	15^{cm^3}	15^{cm^3}
Δ_t apparente	$1^\circ,840$	$2^\circ,510$
Correction	$0^\circ,025$	$0^\circ,044$
Δ_t corrigée	$1^\circ,865$	$2^\circ,554$
$\Sigma\mu$	2962,4	2962,4
Chaleur dégagée brute	$5524^{cal},876$	$7565^{cal},969$
Combustion du fer	$14^{cal},520$	$14^{cal},520$
Combustion du coton-poudre	$79^{cal},008$	$120^{cal},739$
Formation de NO^3H	$5^{cal},140$	$6^{cal},320$
Chaleur de combustion	$5426^{cal},207$	$7424^{cal},390$
Soit pour 1^g	$8749^{cal},11$	$8709^{cal},98$
Soit pour 1^{mol}	$481^{Cal},2$	$479^{Cal},0$

Moyennes des résultats :

Chaleur de combustion moléculaire	$480^{Cal},1$
Chaleur de formation moléculaire	$-24^{Cal},7$

3. — *Propylcarbylamine* $CH^3-CH^2-CH^2-N=C$.

J'ai préparé cette carbylamine, non encore obtenue, à l'aide de l'iodure de propyle normal bouillant à 104°-105°. Cet iodure réagit très rapidement au bain-marie sur le cyanure d'argent; la réaction est terminée en 1 heure et demie. La combinaison argentique reste sirupeuse et retient beaucoup d'iodure alcoolique; il faut, pour l'en débarrasser, la broyer à plusieurs reprises au mortier avec de l'éther; elle se prend alors en une masse solide qui, débarrassée de l'éther en excès, est décomposée par KCy en présence de l'eau. Séchée sur la baryte, cette carbylamine bout à 99°,5. Elle a donné à l'analyse les résultats suivants :

Carbone et hydrogène.

	I.	II.
Substance	0g,2082	0g,2021
H^2O	0,1889	0,1840
CO^2	0,5304	0,5149

d'où, en centièmes :

	I.	II.	Calculé pour 100.
H	10,03	10,11	10,14
C	69,45	69,37	69,56

Azote.

Substance	0g,6315
N	0g,1283

d'où, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
N	20,31	20,28

La combustion de cette substance dans la bombe m'a fourni les résultats suivants :

	1.	2.
Poids de la substance	$0^g,6628$	$0^g,7109$
Cellule de verre	$2^g,1321$	$2^g,0021$
Coton-poudre	$0^g,0316$	$0^g,0283$
Eau ajoutée	15^{cm^3}	15^{cm^3}
Δ_t apparente	$2^o,080$	$2^o,220$
Correction	$0^o,030$	$0^o,035$
Δ_t corrigée	$2^o,110$	$2^o,255$
$\Sigma\mu$	2962,4	2962,4
Chaleur dégagée brute	$6250^{cal},664$	$6680^{cal},212$
Combustion du fer	$14^{cal},520$	$14^{cal},520$
Combustion du coton-poudre	$87^{cal},911$	$78^{cal},730$
Formation de NO^3H	$7^{cal},816$	$6^{cal},915$
Chaleur de combustion	$6140^{cal},417$	$6580^{cal},047$
Soit pour 1^g	$9264^{cal},35$	$9255^{cal},93$
Soit pour 1^{mol}	$639^{Cal},2$	$638^{Cal},6$

Moyennes des résultats :

Chaleur de combustion moléculaire	$638^{Cal},9$
Chaleur de formation moléculaire	$-20^{Cal},2$

4. — *Isobutylcarbylamine* $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH^2 - CH - N = C.$

J'ai préparé cette carbylamine à l'aide de l'iodure d'isobutyle bouillant à 121°. Cet iodure réagit facilement au bain-marie sur le cyanure d'argent; la réaction est terminée au bout de 3 heures. La combinaison argentique reste visqueuse; il est indispensable de la broyer longtemps et à plusieurs reprises avec de l'éther pour la débarrasser complètement de l'excès d'iodure alcoolique qu'elle retient énergiquement; elle se concrète alors, et, par distillation avec la solution aqueuse de KCy, elle donne l'isobutylcarbylamine qui, séchée sur la baryte, bout à 110°-111° et reste indéfiniment incolore. L'analyse a donné les chiffres suivants :

Carbone et hydrogène.

	I.	II.
Substance	0g,1805	0g,1224
H^2O	0,1769	0,1206
CO^2	0,4763	0,3230

d'où, en centièmes :

	I.	II.	Calculé pour 100.
H	10,88	10,94	10,84
C	71,96	71,89	72,28

Azote.

Substance	0g,5132
N	0g,0862

d'où, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
N	16,79	16,86

	1.	2.
Poids de la substance	0g,7765	0g,9344
Cellule de verre	2g,5390	2g,0139
Coton-poudre	0g,0281	0g,0302
Eau ajoutée	15cm³	15cm³
Δ_t apparente	2°,520	3°,020
Correction	0°,025	0°,035
Δ_t corrigée	2°,545	3°,055
$\Sigma\mu$	2962,4	2962,4
Chaleur dégagée brute	7539cal,31	9050cal,13
Combustion du fer	14cal,520	14cal,520
Combustion du coton-poudre	78cal,174	84cal,016
Formation de NO^3H	5cal,314	6cal,180
Chaleur de combustion	7441cal,30	8945cal,41
Soit pour 1g	9583cal,00	9573cal,42
Soit pour 1mol	795Cal,4	794Cal,6

Moyennes des résultats :

Chaleur de combustion moléculaire	795Cal
Chaleur de formation moléculaire	— 13Cal

5. — *Isoamylcarbylamine* $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle CH^2 - CH^2 - CH^2 - N = C.$

Elle a été obtenue par Hofmann (¹). Je l'ai préparée par l'action de l'iodure d'isoamyle bouillant à 146° sur le cyanure d'argent. Complètement exempte d'iodure alcoolique, elle bout à 139°-140°. Le dosage d'azote m'a donné les résultats suivants :

Azote pour 100	trouvé.............	14,39
»	calculé............	14,43

Les constantes thermochimiques de ce corps sont les suivantes :

	1.	2.
Poids de la substance.............	$0^g,6400$	$0^g,7453$
Cellule de verre....................	$2^g,0024$	$2^g,1030$
Coton-poudre.........................	$0^g,0312$	$0^g,0225$
Eau ajoutée..........................	15^{cm^3}	15^{cm^3}
Δ_t apparente.........................	$2^\circ,110$	$2^\circ,450$
Correction...........................	$0^\circ,040$	$0^\circ,035$
Δ_t corrigée..........................	$2^\circ,150$	$2^\circ,485$
$\Sigma\mu$..................................	2962,4	2962,4
Chaleur dégagée brute...............	$6369^{cal},16$	$7361^{cal},56$
Combustion du fer..................	$14^{cal},520$	$14^{cal},520$
Combustion du coton-poudre........	$86^{cal},798$	$62^{cal},595$
Formation de NO^3H..................	$4^{cal},959$	$6^{cal},814$
Chaleur de combustion...............	$6262^{cal},88$	$7277^{cal},631$
Soit pour 1^g.........................	$9785^{cal},75$	$9764^{cal},70$
Soit pour 1^{mol}......................	$949^{Cal},1$	$947^{Cal},2$

Moyennes des résultats :

Chaleur de combustion moléculaire...	$948^{Cal},15$
Chaleur de formation moléculaire.....	$-\ 2^{Cal},85$

(¹) *Liebig's Annalen*, t. CXLVI, p. 109.

6. — *Allylcarbylamine* $CH^2 = CH - CH^2 - N = C$.

Elle a été préparée par Liecke ([1]), qui l'obtint mélangée d'iodure d'allyle sous forme d'une huile bouillant de 96° à 106°, se colorant en jaune, et qu'il prit pour le cyanure d'allyle; il note pourtant, sans s'expliquer le mécanisme de la réaction, que ce corps donne par hydrolyse, non de l'acide crotonique, mais de l'acide formique. Cette carbylamine exempte d'iodure bout à 98°, reste indéfiniment incolore et a donné à l'analyse les chiffres suivants :

Carbone et hydrogène.

Substance	0g,1031
H^2O	0,0666
CO^2	0,2685

d'où, en centièmes :

		Calculé pour 100.
H	7,17	7,46
C	70,99	71,64

Azote.

Substance	0g,5315
N	0g,1108

d'où, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
N	20,85	20,89

Densité à 17° = 0,797.

Les expériences calorimétriques m'ont fourni les résultats suivants :

([1]) *Liebig's Annalen*, t. CXII, 1859, p. 316.

	1.	2.
Poids de la substance	$0^g,7009$	$1^g,0045$
Cellule de verre	$1^g,9987$	$2^g,2301$
Coton-poudre	$0^g,0324$	$0^g,0256$
Eau ajoutée	15^{cm^3}	15^{cm^3}
Δ_t apparente	$2^\circ,150$	$3^\circ,030$
Correction	$0^\circ,040$	$0^\circ,045$
Δ_t corrigée	$2^\circ,190$	$3^\circ,075$
$\Sigma\mu$	2962,4	2962,4
Chaleur dégagée brute	$6487^{cal},656$	$9209^{cal},38$
Combustion du fer	$14^{cal},520$	$14^{cal},520$
Combustion du coton-poudre	$90^{cal},136$	$71^{cal},219$
Formation de NO^3H	$7^{cal},030$	$6^{cal},540$
Chaleur de combustion	$6375^{cal},97$	$9117^{cal},101$
Soit pour 1^g	$9098^{cal},26$	$9075^{cal},25$
Soit pour 1^{mol}	$609^{Cal},5$	$608^{Cal},1$

Moyennes des résultats :

Chaleur de combustion moléculaire	$608^{Cal},8$
Chaleur de formation moléculaire	$-59^{Cal},1$

7. — *Benzylcarbylamine* $C^6H^5-CH^2-N=C$.

Obtenue par Schneidwind (¹), elle distille, d'après cet auteur, à 220°-221°, puis le thermomètre monte graduellement à 231°, point d'ébullition du nitrile correspondant; elle s'isomérise donc par simple ébullition. J'ai trouvé que, extraite par l'éther, après mise en liberté par le cyanure de potassium et rectifiée dans le vide, elle passe à la pression normale à 198°-200°, mais que l'ébullition ne tarde pas à l'altérer et à la transformer. Elle bout à 105°-106° sous la pression de 75^{mm} de mercure, à 93°-94° sous 55^{mm}. Elle donne à l'analyse les chiffres suivants :

(¹) *Ber.*, t. XXI, p. 1329.

Carbone et hydrogène.

	I.	II.
Substance...........	0^g,1385	0^g,2008
H^2O	0,0762	0,1102
CO^2...............	0,4155	0,6019

d'où, en centièmes :

	I.	II.	Calculé.
H....................	6,11	6,09	5,98
C....................	81,80	81,72	82,05

Azote.

Substance......................	0^g,8160
N.............................	0^g,0971

d'où, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
N....................	11,90	11,96

Densité à 15° = 0,972.

Les constantes thermochimiques de ce corps sont les suivantes :

	I.	II.
Poids de la substance..........	0^g,6886	0^g,6542
Cellule de verre................	1^g,9994	2^g,1810
Coton-poudre..................	0^g,0398	0^g,0255
Eau ajoutée....................	15$^{cm^3}$	15$^{cm^3}$
Δ_t apparente..................	2°,090	1°,980
Correction....................	0°,030	0°,025
Δ_t corrigée....................	2°,120	2°,005
$\Sigma\mu$..........................	2962,4	2962,4
Chaleur dégagée brute.........	6280^{cal},288	5939^{cal},612
Combustion du fer............	14^{cal},520	14^{cal},520
» du coton-poudre...	110^{cal},723	70^{cal},941
Formation de NO^3H...........	6^{cal},260	5^{cal},480
Chaleur de combustion.........	6148^{cal},78	5849^{cal},671
Soit pour 1^g..................	8727^{cal},40	8941^{cal},71
Soit pour 1^{mol}	1044^{Cal},5	1046^{Cal},2

Moyennes des résultats :

Chaleur de combustion moléculaire. $1045^{Cal},35$
Chaleur de formation moléculaire.. $49^{Cal},45$

Le Tableau suivant résume les données thermochimiques qui précèdent ; j'ai mis en regard les constantes thermiques des nitriles telles que les a déterminées Berthelot :

	Carbylamines.		Nitriles.	
Formules brutes.	Chaleur de combustion.	Chaleur de formation.	Chaleur de combustion.	Chaleur de formation.
	cal	cal	cal	cal
CH^3Cy	320,1	−28,0	291,6	+0,45
C^2H^5Cy	480,1	−24,7	446,7	+8,7
C^3H^7Cy	638,9	−20,2	»	»
C^4H^9Cy	795,0	−13,0	»	»
$C^5H^{11}Cy$ ...	948,15	− 2,85	»	»
C^3H^5Cy....	608,8	−51,9	»	»
$C^6H^5CH^2Cy$	1045,35	−49,45	»	»

Ces chiffres montrent que les carbylamines sont des composés fortement endothermiques.

Les carbylamines faisant partie d'une même série sont formées par une absorption de chaleur d'autant moins forte qu'on s'éloigne davantage des premiers termes de la série. C'est à la réunion dans sa molécule d'une liaison éthylénique et du groupement fonctionnel carbylamine que l'allylcarbylamine doit ses propriétés fortement explosives.

On peut se demander si ces données thermiques ne fournissent pas une indication sur la place qu'il convient d'attribuer à l'acide cyanhydrique dans l'une ou l'autre de ces deux séries d'isomères. Or, si l'on considère d'abord les chaleurs de combustion, les nombres inscrits dans le Tableau montrent que, dans la série des carbylamines, pour passer du terme en CH^3 à ses homologues supérieurs, il faut ajouter aux chaleurs de combustion successivement

160^{Cal}; $158^{Cal},8$; $156^{Cal},1$; $153^{Cal},15$; il semble donc que pour obtenir la chaleur de combustion du premier terme, il suffise de retrancher de celle du terme en CH^3 un nombre peu différent de 161 calories; cette opération donne $159^{Cal},1$. On trouve de même que le premier terme de la série des nitriles devrait avoir comme chaleur de combustion un nombre voisin de 136^{Cal}. Si, d'autre part, on considère les chaleurs de formation, on voit que, dans la série des carbylamines, pour passer du terme en CH^3 à ses homologues supérieurs, il faut ajouter aux chaleurs de formation successivement $3^{Cal},4$; $4^{Cal},4$; $6^{Cal},2$; $10^{Cal},15$; il semble donc que pour obtenir la chaleur de formation du premier terme il suffise de retrancher de celle du terme en CH^3 un nombre voisin de 3^{Cal}; cette opération donne — 31^{Cal}. On trouve de même que le premier terme de la série des nitriles devrait avoir pour chaleur de formation — $7^{Cal},8$. Or, M. Berthelot donne pour la chaleur de combustion de HCy (gaz) $159^{Cal},3$ et pour la chaleur de formation — $30^{Cal},5$. On voit que ces constantes présentent un accord frappant avec celles qui caractérisent le premier terme de la série des carbylamines et s'éloignent par contre considérablement de celles attribuables au formionitrile. D'autres considérations, reposant également sur des données thermochimiques, conduisent M. Lemoult ([1]) à la même conclusion. On peut donc dire que thermochimiquement l'acide cyanhydrique est une carbylamine.

II. — Chaleurs de combustion et de formation des argentocyanures alcooliques.

J'ai indiqué que les combinaisons argentiques

AgCy.RNC,

([1]) *Loc. cit.*

que forment les carbylamines naissantes avec le cyanure d'argent, peuvent être considérées comme des éthers provenant du remplacement du K par un radical alcoolique dans le cyanure double d'argent et de potassium. Car, d'un côté, ces combinaisons prennent naissance par action des sulfovinates sur ce sel double et, d'autre part, elles se laissent saponifier par la potasse avec régénération du cyanure double. Ce cyanure double étant considéré comme le sel de potassium d'un acide argentocyanhydrique, on peut regarder les combinaisons carbylamino-argentiques comme des argentocyanures alcooliques. Il existe d'ailleurs d'autres combinaisons analogues, en particulier des combinaisons cupriques que, pour les mêmes raisons, on peut considérer comme des cuprocyanures alcooliques.

J'ai préparé et étudié quelques-uns de ces corps ; j'ai, en particulier, déterminé les constantes thermochimiques de quelques argentocyanures.

Argentocyanures alcooliques.

Préparation. — Deux procédés permettent de les obtenir.

a. Action des sulfovinates sur le cyanure double d'argent et de potassium. — Il suffit de fondre au bain d'huile à aussi basse température que possible un mélange équimoléculaire des deux sels, de broyer et épuiser par l'eau la masse solide obtenue par refroidissement et enfin faire cristalliser dans l'alcool bouillant.

b. Combinaison directe des carbylamines et du cyanure d'argent. — On met dans un petit ballon le cyanure d'argent qu'on additionne de deux fois son poids d'alcool absolu, on chauffe au bain-marie et ajoute peu à peu la carbylamine diluée de son volume d'alcool jusqu'à dissolution complète du cyanure. La combinaison cristallise le

plus souvent par simple refroidissement. Dans le cas contraire, on concentre au bain-marie, et le résidu sirupeux, vivement agité avec une baguette de verre, ne tarde pas à se prendre en masse ; on le délaye dans une petite quantité d'alcool additionnée de carbylamine et on l'essore à la trompe ; puis on lave sur le filtre avec un peu d'éther anhydre additionné de carbylamine et l'on sèche rapidement entre des feuilles de papier à filtre.

Propriétés. — Les argentocyanures alcooliques sont des corps bien cristallisés, incolores, répandant une vive odeur de carbylamine. Ils possèdent, en effet, à la température ordinaire une notable tension de dissociation ; les aiguilles brillantes d'argentocyanure d'éthyle abandonnées à l'air libre ne tardent pas à jaunir en perdant leur transparence et leur éclat ; ce phénomène se produit immédiatement si l'on arrose ces cristaux avec de l'éther.

Quand on les chauffe, ces corps se dissocient rapidement en dégageant un mélange de nitrile et de carbylamine, ainsi que je l'ai indiqué. Ils présentent pourtant un point de fuxion fixe que l'on peut déterminer par tâtonnement en déposant uue parcelle cristalline sur une surface métallique préalablement portée à une température voisine du point de fusion.

Les argentocyanures alcooliques sont complètement insolubles dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques ; l'alcool les dissout par contre assez facilement, surtout à chaud.

On y dose l'argent par simple calcination ; mais ce dosage ne doit être effectué que sur des corps récemment préparés ; ils répondent alors à la composition

$$MCy.RCy.$$

Les cristaux devenus opaques ont une teneur en argent toujours sensiblement plus élevée.

Les alcalis en solution aqueuse à l'ébullition détruisent

ces combinaisons : une notable partie se dissocie en cyanure d'argent et carbylamine; une partie plus faible est saponifiée avec formation d'alcool.

Les acides forts les détruisent de même rapidement avec mise en liberté de cyanure d'argent.

En présence d'un excès de carbylamine, l'argent n'est pas précipité par H^2S : le métal est dissimulé à ce réactif.

Les halogènes décomposent immédiatement les argentocyanures et se fixent sur les divers fragments moléculaires mis en liberté. Avec l'iode on a

$$Ag - N = C = C = N - R + I^4 = AgI + 2NCI + RI.$$

La formule de constitution ci-dessus me paraît rendre compte des propriétés de ces composés; on voit qu'elle comporte une liaison éthylénique; leur étude thermochimique vient à l'appui de cette hypothèse.

Je vais passer en revue quelques-uns des termes de cette série en insistant sur leurs constantes thermiques.

La détermination de ces constantes donne lieu aux remarques suivantes : étant donnée leur tendance à se dissocier, j'ai dû les brûler dans la bombe en présence d'un excès de la carbylamine correspondante; j'ai eu recours, à cet effet, aux deux techniques suivantes qui m'ont d'ailleurs conduit, ainsi qu'on le verra, à des résultats concordants.

Une certaine quantité de carbylamine était introduite dans la cellule de verre préalablement tarée; on tarait d'autre part un tube contenant du cyanure d'argent bien pulvérisé [1]; puis le cyanure d'argent était introduit par petites portions dans la carbylamine, où il se dissout d'abord très rapidement avec un énorme dégagement de chaleur; on mélange avec un petit agitateur taré avec la cellule; la substance devient sirupeuse, puis par refroi-

---

[1] Le cyanure d'argent est très difficile à pulvériser, ce qui tient à ce que, bien sec, il s'électrise par frottement.

dissement se prend en une masse cristalline formée par l'argentocyanure contenant un excès de carbylamine; le petit agitateur était alors brisé et introduit dans la cellule qui, recouverte de sa pellicule de collodion de poids connu, était à nouveau pesée; on connaissait ainsi le poids de la substance à brûler. Une deuxième pesée du tube à cyanure d'argent permettait de connaître le poids de cyanure employé et par suite le poids d'argentocyanure formé.

Un deuxième mode d'opérer est le suivant : étant donné un échantillon d'argentocyanure plus ou moins dissocié, on en pèse une certaine quantité qu'on additionne d'un poids connu de carbylamine et qu'on brûle; puis on fait un dosage d'argent dans une autre portion du même échantillon. Cette technique permet de n'opérer qu'en présence d'un léger excès de carbylamine; il en faut toutefois une quantité suffisante pour assurer la combustion complète du dérivé argentique.

Après la combustion on retrouve l'argent fondu sous forme de gouttelettes brillantes à peu près complètement dépourvues d'oxyde.

1. — *Argentocyanure de méthyle.*

$Ag - N = C = C = N - CH^3 = 175$. — Point de fusion $= 75^\circ$-76°.

Ag pour 100, trouvé : 61,70; calculé : 61,71.

	1.	2.
Poids de la substance	$1^g,9603$	$1^g,5678$
Poids de Ag Cy	$1^g,3377$	$0^g,9302$
D'où : composition de la substance { argentocyanure	$1^g,7470$	$1^g,2148$
D'où : composition de la substance { carbylamine	$0^g,2233$	$0^g,3530$
Cellule de verre	$2^g,0131$	$2^g,1310$
Coton-poudre	$0^g,0350$	$0^g,0320$
Eau ajoutée	15^{cm^3}	15^{cm^3}
Δ_t apparente	$2^\circ,410$	$1^\circ,980$
Correction	$0^\circ,040$	$0^\circ,030$
Δ_t corrigée	$2^\circ,450$	$2^\circ,010$
$\Sigma\mu$	2962,4	2962,4

Chaleur dégagée brute	$7257^{cal},880$	$5954^{cal},424$
Combustion du fer	$14^{cal},520$	$14^{cal},520$
» du coton-poudre	$97^{cal},370$	$89^{cal},024$
» de la carbylamine	$1743^{cal},303$	$2775^{cal},871$
Formation de NO^3H	$10^{cal},112$	$15^{cal},020$
Chaleur de combustion de l'argento-cyanure	$4392^{cal},57$	$3059^{cal},989$
Soit pour 1^g	$2514^{cal},35$	$2518^{cal},92$
» pour 1^{mol}	$440^{Cal},0$	$440^{Cal},8$

Moyennes des résultats :

Chaleur de combustion moléculaire	$440^{Cal},4$
» de formation moléculaire	$-54^{Cal},0$
» dégagée par la réaction $AgNC + CH^3NC$	$+7^{Cal},0$

2. — *Argentocyanure d'éthyle.*

$Ag - N = C = C = N - C^2H^5 = 189$. Point de fusion $= 96°\text{-}97°$.

Ag pour 100, trouvé : 57,15; calculé : 57,14.

	1.	2.	3.
ds de la substance	$1^g,1813$	$1^g,1370$	$1^g,1347$
ds de AgCy	$0^g,5274$	$0^g,5409$	$0^g,4810$
ù : composition e la substance { argentocyanure	$0^g,7439$	$0^g,7629$	$0^g,6784$
{ carbylamine	$0^g,4374$	$0^g,3741$	$0^g,4563$
lule de verre	$1^g,8696$	$2^g,0740$	$1^g,9470$
on-poudre	$0^g,0304$	$0^g,0328$	$0^g,0412$
ı ajoutée	15^{cm^3}	15^{cm^3}	15^{cm^3}
ıpparente	$2°,110$	$1°,950$	$2°,090$
rection	$0°,018$	$0°,018$	$0°,030$
orrigée	$2°,128$	$1°,968$	$2°,120$
	2962,4	2962,4	2962,4
ıleur dégagé brute	$6303^{cal},987$	$5830^{cal},003$	$6280^{cal},288$
nbustion du fer	$14^{cal},520$	$14^{cal},520$	$14^{cal},520$
» du coton-poudre	$83^{cal},573$	$91^{cal},249$	$114^{cal},618$
» de la carbylamine	$3826^{cal},375$	$3272^{cal},626$	$3991^{cal},712$
rmation de NO^3H	$15^{cal},300$	$18^{cal},020$	$12^{cal},050$
ıleur de combustion de l'argento-yanure	$2363^{cal},219$	$2433^{cal},588$	$2147^{cal},388$
t pour 1^g	$3176^{cal},79$	$3189^{cal},92$	$3165^{cal},37$
pour 1^{mol}	$600^{Cal},4$	$602^{Cal},9$	$598^{Cal},2$

Moyennes des résultats :

Chaleur de combustion moléculaire.............	$600^{Cal},5$
» de formation moléculaire..............	$-50^{Cal},8$
» dégagée par la réaction $AgNC + C^2H^5NC$.	$+ 6^{Cal},9$

3. — *Argentocyanure de propyle.*

$$Ag - N = C = C = N - CH^2 - CH^2 - CH^3 = 203.$$

Ag pour 100, trouvé : 53,22; calculé : 53,20.

	1.	2.
Poids de la substance..............	$1^g,5556$	$1^g,1358$
Poids de AgCy.....................	$0^g,6558$	$0^g,5368$
D'où : composition de la substance { argentocyanure.	$0^g,9935$	$0^g,8132$
{ carbylamine....	$0^g,5621$	$0^g,3226$
Cellule de verre....................	$2^g,3290$	$1^g,8706$
Coton-poudre......................	$0^g,0241$	$0^g,0608$
Eau ajoutée.......................	15^{cm^3}	15^{cm^3}
Δ_t apparente......................	$3^o,010$	$2^o,110$
Correction........................	$0^o,030$	$0^o,023$
Δ_t corrigée.......................	$3^o,040$	$2^o,134$
$\Sigma\mu$..............................	2962,4	2962,4
Chaleur dégagée brute............	$9005^{cal},696$	$6321^{cal},761$
Combustion du fer	$14^{cal},520$	$14^{cal},520$
» du coton-poudre.......	$67^{cal},046$	$169^{cal},145$
» de la carbylamine......	$5196^{cal},614$	$3074^{cal},887$
Formation de NO^3H..............	$15^{cal},813$	$16^{cal},320$
Chaleur de combustion de l'argento-cyanure.........................	$3711^{cal},703$	$3046^{cal},889$
Soit pour 1^g.....................	$3735^{cal},98$	$3746^{cal},78$
» pour 1^{mol}.....................	$758^{Cal},4$	$760^{Cal},6$

Moyennes des résultats :

Chaleur de combustion moléculaire.............	$759^{Cal},5$
» de formation moléculaire..............	$-46^{Cal},5$
» dégagée par la réaction $AgNC + C^3H^7NC$.	$+ 6^{Cal},7$

4. — *Argentocyanure d'isobutyle.*

$$Ag-N=C=C=N-CH^2-CH\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}=217.$$

Ag pour 100, trouvé : 49,79; calculé : 49,77

	1.	2.
Poids de la substance	1g,1219	1g,1154
Poids de AgCy	0g,4287	0g,4447
D'où : composition de la substance { argentocyanure	0g,6942	0g,7201
D'où : composition de la substance { carbylamine	0g,4277	0g,3953
Cellule de verre	2g,0596	1g,9554
Coton-poudre	0g,0558	0g,0654
Eau ajoutée	15cm³	15cm³
Δ_t apparente	2°,400	2°,350
Correction	0°,035	0°,026
Δ_t corrigée	2°,435	2°,376
$\Sigma\mu$	2962,4	2962,4
Chaleur dégagée brute	7213cal,444	7038cal,662
Combustion du fer	14cal,520	14cal,520
» du coton-poudre	155cal,235	181cal,943
» de la carbylamine	4096cal,511	3786cal,183
Formation de NO^3H	15cal,345	14cal,831
Chaleur de combustion de l'argento-cyanure	2931cal,833	3041cal,185
Soit, pour 1g	4223cal,27	4223cal,28
» pour 1mol	916Cal,4	916Cal,5

Moyennes des résultats :

Chaleur de combustion moléculaire.		916Cal,4
» de formation moléculaire..	—	40Cal,1
» dégagée par la réaction $AgNC + C^4H^9NC$	+	5Cal,9

5. — *Argentocyanure d'isoamyle.*

$$Ag - N = C = C = N - CH^2 - CH^2 - CH \langle {}^{CH^3}_{CH^3} = 231.$$

Ag pour 100, trouvé : 46,78; calculé : 46,75.

	1.	2.
Poids de la substance	$1^g,3259$	$0^g,8903$
Poids de AgCy	$0^g,6467$	$0^g,2775$
D'où : composition de la substance { argentocyanure..	$1^g,1149$	$0^g,4784$
{ carbylamine	$0^g,2110$	$0^g,4119$
Cellule de verre	$1^g,9987$	$1^g,8944$
Coton de verre	$0^g,0531$	$0^g,0615$
Eau ajoutée	15^{cm^3}	15^{cm^3}
Δ_t apparente	$2^o,460$	$2^o,150$
Correction	$0^o,040$	$0^o,026$
Δ_t corrigée	$2^o,500$	$2^o,176$
$\Sigma\mu$	2962,4	2962,4
Chaleur dégagée brute	$7406^{cal},00$	$6446^{cal},182$
Combustion du fer	$14^{cal},520$	$14^{cal},520$
» du coton-poudre	$147^{cal},724$	$171^{cal},093$
» de la carbylamine	$2062^{cal},314$	$4025^{cal},911$
Formation de NO^3H	$15^{cal},110$	$15^{cal},118$
Chaleur de combustion de l'argento-cyanure	$5166^{cal},332$	$2219^{cal},540$
Soit, pour 1^g	$4633^{cal},89$	$4639^{cal},51$
» pour 1^{mol}	$1070^{Cal},4$	$1071^{Cal},6$

Moyennes des résultats :

Chaleur de combustion moléculaire.		$1071^{Cal},0$
» de formation moléculaire..	—	$31^{Cal},4$
» dégagée par la réaction $AgNC + CNC^5H^{11}$	+	$4^{Cal},45$

Le Tableau suivant résume les données thermochimiques précédentes :

Argentocyanure de	Chaleur de combustion moléculaire.	Chaleur de formation moléculaire.	Chaleur de formation en partant de AgNC + RNC.
	Cal	Cal	Cal
Méthyle	440,4	— 54	+ 7,0
Éthyle.......	600,5	— 50,8	+ 6,9
Propyle	759,5	— 46,5	+ 6,7
Isobutyle	916,4	— 40,1	+ 5,9
Isoamyle.....	1071,0	— 31,4	+ 4,45

L'examen des chiffres inscrits dans ce Tableau montre que tous ces composés sont fortement endothermiques, mais que leurs tendances explosives diminuent à mesure qu'on s'éloigne du terme en CH^3.

Par contre, leur formation à partir du cyanure d'argent et des carbylamines est exothermique, mais d'autant moins qu'on s'élève davantage dans la série. Ce fait explique l'accroissement, dans le même sens, de leur tension de dissociation. Cette dissociation s'accompagne, nous l'avons vu, d'une isomérisation partielle ou totale de la carbylamine. Si d'ailleurs on tient compte de ce fait, que l'isomérisation des carbylamines dégage des quantités de chaleur croissantes à partir des premiers termes de la série, on s'explique aisément que la réaction du cyanure d'argent sur les iodures alcooliques donne, ainsi que nous l'avons constaté, une quantité croissante de nitrile à mesure que l'iodure est plus chargé en carbone.

Cuprocyanures alcooliques.

Je désigne sous ce nom des combinaisons de la forme $Cu - N = C = C = N - R$, qui diffèrent des argentocyanures précédemment décrits par substitution du cuivre à l'argent. Leur histoire est d'ailleurs calquée sur celle des combinaisons argentiques.

Le cyanure cuivreux se dissout facilement, avec dégagement de chaleur, dans les carbylamines, en donnant

finalement une masse cristalline qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool chaud et lavages à l'éther anhydre additionné de carbylamine, pour éviter la dissociation du composé.

Ce sont des corps bien cristallisés, incolores, dégageant de la carbylamine à la température ordinaire et facilement dissociables à chaud avec mise en liberté d'un mélange de nitrile et de carbylamine.

Ils ne se dissolvent bien que dans l'alcool, surtout à chaud.

On ne peut y doser le cuivre par simple calcination ; on sait, en effet, la stabilité du cyanure cuivreux, qui ne se décompose qu'au rouge vif et fort lentement. J'ai dosé le cuivre en chauffant le composé avec de l'acide sulfurique et chassant l'excès d'acide par calcination ; le résidu était repris par l'eau chlorhydrique et le cuivre dosé à l'état de sulfure.

Les propriétés générales de ces corps sont identiques à celles des argentocyanures et je leur attribue la même formule de constitution.

Le *cuprocyanure d'éthyle* se présente sous forme de gros prismes incolores, bien moins stable que l'argentocyanure correspondant et ne présentant pas de point de fusion fixe. Il a donné à l'analyse les chiffres suivants :

Cu pour 100, trouvé...............	43,79
» calculé	43,75

Le *cuprocyanure de propyle* est en tables rhombiques qui ont donné à l'analyse :

Cu pour 100, trouvé...............	39,95
» calculé	39,87

Le *cuprocyanure d'isobutyle* se présente sous forme de prismes rhombiques dont la teneur en cuivre est la suivante :

Cu pour 100, trouvé...............	36,70
» calculé	36,62

CONCLUSIONS.

On peut résumer comme il suit les faits qui viennent d'être exposés.

Les cyanures métalliques soumis à l'action des agents d'alcoylation donnent tous un mélange de nitrile et de carbylamine. Les quantités respectives de nitrile et de carbylamine dépendent de la nature du cyanure et de la température de la réaction. Pour un même cyanure, on obtient uniquement ou presque uniquement de la carbylamine à basse température et uniquement du nitrile à empérature élevée.

Les carbylamines naissantes tendent à former avec les cyanures des combinaisons doubles dont le type est l'argentocyanure alcoolique Ag NC = CNR. Ces combinaisons, qui présentent une stabilité très variable suivant le métal qu'elles renferment, se scindent facilement, sous l'influence de la chaleur, en cyanure et un mélange de nitrile et de carbylamine dans lequel la proportion de nitrile est d'autant plus élevée que la dissociation s'est effectuée à plus haute température. D'ailleurs, les carbylamines libres se polymérisent sous l'action de la chaleur et le polymère se détruit à température plus élevée en donnant un mélange de nitrile et de carbylamine.

On peut expliquer ces faits en considérant les cyanures métalliques comme des isocyanures MNC. En fait, soit au point de vue chimique (Nef), soit au point de vue thermochimique, l'acide cyanhydrique doit être regardé comme répondant à la constitution HNC. En présence des agents d'alcoylation, ces isocyanures métalliques donnent naissance à des carbylamines aptes à se transformer en nitriles dans les conditions indiquées (dissociation de la combinaison organométallique formée). Les cyanures, non

plus que l'acide cyanhydrique, ne présenteraient donc de phénomènes de tautomérie.

Je ne doute pas que ces délicates questions de structure n'appellent de nouvelles recherches; malheureusement, l'odeur extrêmement pénible et les propriétés éminemment toxiques des composés de cette famille en rendent à la longue le maniement dangereux.

RECHERCHES SUR LES PHÉNOMÈNES ÉLECTROCAPILLAIRES ET THERMO-ÉLECTRIQUES DANS LES GAZ;

PAR M. G. REBOUL.

INTRODUCTION.

Les cas où la conductibilité des gaz semble due au bouleversement moléculaire, qui accompagne vraisemblablement toute réaction chimique, sont assez nombreux: oxydation du phosphore, combustions, gaz récemment préparés, formation d'ozone, etc.; malheureusement dans tous ces cas l'action chimique est assez mal définie, et il paraît difficile d'établir la relation, même qualitative, qui existe entre la nature de ces réactions et l'ionisation produite.

Stanton (¹) a trouvé qu'une surface de cuivre chauffée décharge un corps électrisé négativement situé près d'elle, mais qu'elle cesse de le faire dès qu'elle est recouverte d'une couche d'oxyde. Si l'on produit dans une atmosphère d'hydrogène la réduction de cette couche d'oxyde, le conducteur sera déchargé s'il est électrisé positivement, mais seulement tant que durera la réduction : ainsi donc, une oxydation serait accompagnée d'une émission de charges positives, une réduction d'une émission de charges négatives.

Je m'étais proposé, sur les conseils de M. Langevin, de voir si les faits signalés par Stanton étaient susceptibles de généralisation. Malheureusement, si l'oxydation intervient dans le phénomène, elle est tout à fait insuffisante pour expliquer l'émission des charges positives : le cuivre chauffé dans le gaz carbonique émet des charges positives en quantité presque aussi considérable que dans l'air,

(¹) STANTON, *Proceedings Roy. Soc.*, t. XLVII, 1889, p. 559.

alors qu'il n'y a cependant aucune oxydation; des métaux peu oxydables, comme l'argent, produisent une émission aussi grande que celle du cuivre, etc.

Bref, une action chimique, au sens ordinaire du mot, ne peut expliquer l'émission des charges électriques : on a cependant l'impression que cette émission est un phénomène de contact, car l'état de la surface métallique y joue un rôle essentiel; c'est ce qui m'a amené à rattacher cette émission aux phénomènes thermo-électriques et à la théorie de la couche double.

J'ai donc été naturellement conduit à établir expérimentalement l'existence de cette couche double à la surface de séparation de deux milieux quelconques : c'est pourquoi j'ai essayé d'étendre aux gaz et liquides isolants les phénomènes électrocapillaires découverts par M. Lippmann.

Le premier Chapitre comprend l'étude des phénomènes électrocapillaires au contact du mercure et des isolants rendus conducteurs par les rayons X.

Le deuxième Chapitre a pour objet l'émission des charges produites par les métaux chauffés dans l'air et différents gaz à la pression atmosphérique.

Enfin, dans le troisième Chapitre, j'essaye de montrer comment la théorie électronique des métaux permet de rendre compte des résultats expérimentaux des deux premières Parties.

Ce travail a été fait presque entièrement au Laboratoire des recherches physiques de la Sorbonne.

J'adresse à M. Lippmann l'expression de ma reconnaissance la plus vive : non seulement je lui dois le grand bonheur d'avoir pu commencer mon éducation expérimentale, mais ses précieux conseils ont toujours été pour moi le point de départ des aperçus les plus originaux. Qu'il me soit également permis d'exprimer ma vive gratitude à M. Maneuvrier, directeur adjoint du Laboratoire

des recherches, pour l'intérêt avec lequel il a suivi tous mes efforts et la libéralité avec laquelle il a mis à ma disposition les ressources du laboratoire, à M. H. Abraham, qui a bien voulu m'accueillir pendant les vacances scolaires au Laboratoire de l'École Normale, à M. P. Langevin, qui a été l'instigateur de ce travail, et à tous ceux qui, directement ou indirectement, m'en ont facilité l'exécution.

CHAPITRE I.

Extension aux gaz des phénomènes électrocapillaires.

I. — Historique.

Dans la Thèse qu'il soutenait en 1875 devant la Faculté des Sciences, M. Lippmann mettait en évidence la relation, jusqu'alors insoupçonnée, qui existe entre la constante capillaire et la différence de potentiel au contact du mercure et d'un électrolyte. Ses expériences sont classiques et universellement connues.

On sait comment la théorie de la couche double d'Helmholtz interprète très simplement ces expériences : toute variation de la couche double par polarisation est accompagnée d'une variation de la constante capillaire (expérience de l'électromètre); inversement, une variation de la surface est suivie d'une libération de charges électriques (expérience de l'entonnoir).

Dans son Mémoire (1), M. Lippmann se demande si les phénomènes qu'il vient de découvrir s'étendent aux corps isolants liquides ou gazeux.

M. Krouchkoll (2) a montré que les phénomènes existent au contact de l'eau acidulée et de liquides isolants tels que la benzine, l'éther et le sulfure de carbone, rendus légèrement conducteurs par un contact prolongé avec

(1) Lippmann, *Thèse*, 1875, p. 40.
(2) Krouchkoll, *Thèse*, 1889.

l'eau. Il refait les expériences de M. Lippmann en remplaçant le mercure par l'un de ces liquides organiques; il met ainsi en évidence, au contact de ces liquides et de l'eau acidulée, l'existence de phénomènes de polarisation analogues à ceux qui se produisent au contact mercure et eau acidulée.

C'est, semble-t-il, la seule tentative qui ait été faite dans la voie qu'indiquait M. Lippmann, et cependant l'hypothèse de l'existence d'une couche double au contact de deux corps quelconques isolants ou conducteurs s'était imposée aux physiciens.

On connaît depuis longtemps les anomalies de l'électrisation atmosphérique dans le voisinage des chutes d'eau, et l'électrisation produite par l'écrasement de gouttes sur une couche du même liquide a fait l'objet d'un très grand nombre de recherches.

Lenard ([1]) étudia cette question et découvrit que, quand une goutte d'eau rencontre dans sa chute un plateau de métal, cette eau prend une charge positive et l'air environnant une charge négative : il montra l'importance de l'état de pureté de l'eau et trouva des résultats de signes contraires avec de l'eau salée.

J.-J. Thomson ([2]) fit de cette question une étude approfondie ; il chercha, en mesurant la charge que prend la goutte, l'influence des diverses conditions expérimentales sur le mode d'électrisation développé : de faibles variations dans la nature de l'eau employée (dissolution) se traduisaient par des variations considérables dans les quantités d'électricité émises.

Lord Kelvin ([3]) a montré que le dégagement d'un gaz à travers une couche d'eau provoque dans le liquide l'ap-

---

([1]) LENARD, *Wied. Ann.*, t. XLVI, 1892, p. 384.

([2]) J.-J. THOMSON, *Philosophical Mag.*, t. XXXVII, 1894, p. 341-359.

([3]) LORD KELVIN et MAC LEAN, *Proceedings Roy. Soc.*, t. LVII, 1895, p. 335.

parition de charges positives alors que le gaz se charge négativement. L'addition à l'eau de diverses substances (sulfate de zinc par exemple) fait varier la grandeur et même le signe des charges produites par le barbotage.

Ces diverses expériences mettent donc en évidence ce fait qu'un subit changement de l'aire d'une surface est accompagné de la naissance de charges électriques; d'ailleurs Holmgren (¹) reconnut que lorsque l'aire d'une surface d'eau varie rapidement, par exemple quand des ondes s'y propagent, une électrisation se manifeste positive sur l'eau, négative dans l'air.

C'est Lenard qui fit le premier l'hypothèse de l'existence d'une couche double, dont le feuillet positif serait sur l'eau et le feuillet négatif dans l'air; quand une goutte s'écrase, sa surface augmente et la couche double subit une action mécanique violente, qui en sépare les feuillets.

Les expériences de Lenard, J.-J. Thomson, Lord Kelvin ont été le point de départ d'un grand nombre de recherches; mais, quoique ces expériences rappellent l'expérience de l'entonnoir de M. Lippmann, il n'apparaît pas qu'aucun des expérimentateurs ait essayé de les ramener aux phénomènes électrocapillaires et ait tenté de montrer que, si une variation de la surface produit une variation de la couche double, inversement toute variation de la couche double produit un changement de l'aire de la surface.

Cependant l'on sait depuis fort longtemps que la constante capillaire du mercure, au contact d'un gaz ou d'un liquide isolant, est loin d'être une constante et qu'elle présente les mêmes perturbations qu'au contact de l'eau acidulée en circuit ouvert: il doit donc exister dans les deux cas des phénomènes analogues. Il est vrai que l'on

---

(¹) HOLMGREN, *Sur le développement de l'électricité au contact de l'air et de l'eau* (*Société physiographique de Lund*, 1894).

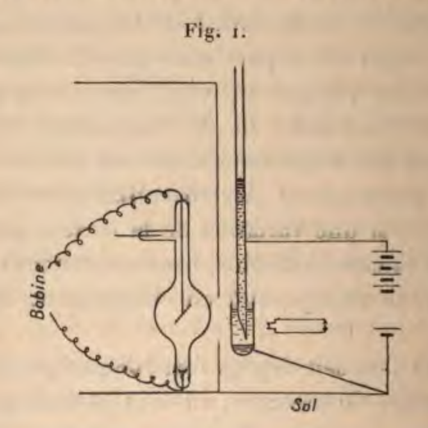
ne peut répéter l'expérience de l'électromètre capillaire qu'en fermant le circuit. Or on peut le faire facilement en rendant momentanément l'isolant conducteur par l'action des rayons X.

J'ai donc essayé d'établir l'existence de phénomènes électrocapillaires dans les cas où le gaz ou le liquide isolant est rendu conducteur par les rayons X : je n'ai eu qu'à répéter les expériences de M. Lippmann en remplaçant l'eau acidulée par l'isolant ionisé par les rayons Röntgen.

II. — Expérience de l'électromètre capillaire.

1. *Dispositif.* — L'électromètre est formé d'un tube de verre de 1^{cm} environ de diamètre. L'une des extrémités a été effilée, formant une pointe capillaire d'environ $\frac{1}{10}$ de millimètre de diamètre intérieur. On introduit dans le

Fig. 1.



tube du mercure de façon à avoir une colonne de quelques centimètres de longueur. Un fil de platine, soudé au tube, permet de mettre le mercure du tube à un potentiel connu, au moyen d'une batterie de petits accumulateurs, dont l'un des pôles est au sol.

Un microscope, braqué sur le ménisque inférieur du

mercure, permet de suivre les variations du niveau : une échelle micrométrique, placée dans le champ du microscope, permet en même temps de mesurer ces variations. Une division de la graduation vaut $\frac{1}{50}$ de millimètre.

La partie supérieure du tube communique avec un manomètre à pression variable, qui permet d'amener le niveau du mercure dans le champ du microscope. La pointe de l'électromètre plonge dans une cuve en verre très mince au fond de laquelle se trouve du mercure relié au sol.

Un tube focus est placé dans une caisse en plomb reliée au sol. Une petite fenêtre, ménagée dans la caisse et fermée par une grille métallique, laisse passer un faisceau de rayons qui tombent sur la cuve. Tout le système étant au sol, l'électromètre se trouve à l'abri des phénomènes d'influence, qui peuvent provenir du fonctionnement de la bobine et du tube focus.

2. *Expériences avec des liquides faiblement conducteurs.* — Si l'on place dans la cuve de l'alcool ordinaire, lorsqu'on établit une différence de potentiel entre le mercure du tube et celui de la cuve, on voit le ménisque se déplacer dans le tube capillaire sans qu'il soit nécessaire d'actionner le tube à rayons X.

Si le pôle négatif de la batterie communique avec le mercure de la pointe, on voit le niveau du mercure monter dans le tube, passer par un maximum, puis se mettre à descendre et couler. La constante capillaire a donc augmenté, atteint une valeur maxima, puis s'est mise à décroître.

Si c'est le pôle positif de la batterie qui communique avec le mercure de la pointe, le niveau descend dans le tube et finit par couler.

La vitesse avec laquelle se déplace le niveau du mercure dépend de la différence de potentiel qu'on a établie; le déplacement, très lent avec quelques accumulateurs,

devient très rapide avec un grand nombre d'accumulateurs. En effet, plus est intense le champ électrique, plus est grande, dans un même temps, la charge électrique transportée, plus est rapide la variation de la différence de potentiel au contact mercure-alcool et par suite la variation de la constante capillaire.

La même expérience peut être répétée en prenant de l'éther au lieu d'alcool : le niveau monte dans le tube quand le pôle négatif est au tube et passe par un maximum. Il descend quand c'est le pôle positif qui est à la pointe.

Il faut donc admettre, au contact mercure-alcool ou mercure-éther, l'existence d'une couche double de même sens que celle que l'on admet au contact mercure-eau acidulée : le feuillet positif de cette couche est sur le mercure, le feuillet négatif sur l'alcool ou éther; une simple action électrostatique ne peut expliquer les résultats précédents, quel que soit le sens du champ, cette action ne pourrait se manifester que par une attraction.

Si l'on remplace l'alcool par de la benzine non cristallisable, les mêmes phénomènes se produisent, mais beaucoup plus lents et avec des champs beaucoup plus intenses; alors que tout à l'heure l'on avait, avec une différence de potentiel d'une cinquantaine de volts, des déplacements de plusieurs divisions par seconde, dans le cas de la benzine il faut, avec un champ de plus de 500 volts, attendre plusieurs minutes pour avoir des déplacements appréciables.

Par exemple, avec un champ de 450 volts :

	Déplacement du ménisque de :	Temps en minutes.
Pôle positif au tube.	58 à 52	10
	52 à 45	15
	45 à 42	6

Le niveau descend quand le mercure du tube est positif.

	Déplacement du ménisque de :	Temps en minutes.
Pôle négatif au tube.	46 à 50	10
	50 à 54	10
	54 à 57	10
	57 à 60	10
	60 à 62	10

Le niveau monte quand le mercure du tube est négatif. On voit, en outre, que le déplacement se ralentit à mesure que le niveau du mercure monte; au bout d'un certain temps le niveau se fixe sans qu'on le voie redescendre. Il est vraisemblable que le déplacement est devenu tellement lent que les déperditions électriques viennent masquer le phénomène et empêchent la mise en évidence du maximum.

Quoi qu'il en soit, la constante capillaire augmente quand la pointe est négative, elle diminue quand elle est positive.

En résumé, les liquides organiques médiocrement conducteurs présentent des phénomènes de polarisation analogues à ceux que donnent les électrolytes. Il est probable que, même avec les meilleurs liquides isolants, on pourrait mettre en évidence des phénomènes analogues, en employant des champs électriques suffisamment intenses, mais alors les phénomènes d'influence viendraient peut-être masquer le phénomène : il est donc plus simple d'augmenter la conductibilité de ces isolants en les soumettant à l'action des rayons X.

3. *Expériences avec des liquides ionisés.* — Lorsqu'on met dans la cuve de la benzine cristallisable exempte de thiophène, on ne constate aucun déplacement du niveau, du moins sous un champ de 450 volts. Par exemple, laissé pendant 1 heure et demie en communication avec le pôle d'une batterie de 220 accumulateurs, le ménisque n'a pas varié.

On peut prévoir que le déplacement, s'il existe quand on ionise le liquide, ne peut être que très lent, étant données la faiblesse des charges mises en jeu et la grande capacité d'un électromètre capillaire. Curie (1) a trouvé que la conductibilité de la benzine ionisée était de 4.10^{-14} mho par centimètre cube. Si la distance entre le mercure de la pointe et celui de la cuve est d'environ 1^{cm}, lorsque le champ est de 500 volts la charge mise en jeu par seconde et par centimètre carré sera d'environ 2.10^{-11} coulomb. La capacité de l'électromètre étant de plusieurs microfarads par centimètre carré, la variation de la différence de potentiel au contact du mercure et de la benzine sera de l'ordre de 10^{-6} volt pour 1 seconde. Si nous admettons que les différences de potentiel appréciables à l'électromètre sont de l'ordre de 10^{-3} volt, on voit qu'il faudra plus de 10 minutes pour avoir une variation très nette du niveau.

Voici ce qu'a donné l'expérience :

Un champ de 220 accumulateurs étant établi, quand on actionne le tube focus on constate un déplacement lent, il est vrai, mais très net du niveau du mercure dans la pointe capillaire. Ce déplacement ne se manifeste pas immédiatement après qu'on a actionné le tube, mais au bout d'un certain temps; de même il subsiste quelque temps après que le faisceau de rayons X a été supprimé.

Sans rayons X.

Champ.	Déplacement de :	Temps en minutes.
+ 440	0	30
− 440	0	30

(1) Curie, *Comptes rendus*, t. CXXXIV, 1902, p. 422.

Avec rayons X.

Champ.	Déplacement de :	Temps en minutes.
+ 440	50 à 48	25
»	48 à 46	17
»	46 à 44	10
»	44 à 42	10
»	42 à 40	10
»	40 à 32	55
— 440	32 à 36	30
»	36 à 38	10
»	38 à 43	20
0	43 à 43	15
»	43 à 43	20
— 440	43 à 44	3
»	44 à 45	2
»	45 à 48	6
»	48 à 50	4

On voit que, lorsque le mercure du tube est négatif, le niveau monte et qu'il s'abaisse quand il est positif. On remarquera aussi que le déplacement du niveau augmente de rapidité avec le temps; ceci tient à ce que la conductibilité de la benzine ne s'établit pas immédiatement et augmente quand les rayons agissent toujours. Un moment après avoir supprimé les rayons X on constate encore des déplacements du niveau sous l'influence de champs électriques, par suite de l'ionisation résiduelle du diélectrique liquide.

Interprétées dans l'hypothèse de la couche double, ces expériences amènent à fixer le feuillet positif de cette couche double sur le mercure et le feuillet négatif dans le liquide diélectrique.

4. *Expériences dans les gaz ionisés.* — Les expériences sont plus délicates et l'observation du phénomène un peu plus difficile, car il se produit à l'air une adhérence du mercure au verre, qui s'oppose au déplacement

du ménisque et empêche parfois l'observation de la variation du niveau; on supprime cette adhérence au moyen de légers chocs sur le pied de l'appareil. On donne d'ailleurs plus de mobilité au mercure en le promenant plusieurs fois, au moyen du manomètre, dans la pointe de l'électromètre; il est aussi nécessaire que cette pointe ne soit pas très capillaire, de $\frac{1}{5}$ à $\frac{1}{10}$ de millimètre environ.

Si le tube focus ne fonctionne pas, quel que soit le sens du champ entre le mercure du tube et celui de la cuve, on ne constate aucun déplacement du ménisque; mais, si l'on rend le gaz conducteur au moyen d'un faisceau de rayons Röntgen, on aperçoit un déplacement du niveau: il descend quand le mercure de la pointe est positif, il monte quand il est négatif; le phénomène est donc de même sens que dans l'alcool ou la benzine et que dans l'eau acidulée.

	Champ.	Déplacement de :	Temps en secondes.
Sans rayons X.....	0	52 à 52	120
Avec rayons X....	0	52 à 53	120
Le niveau est à peu près immobile.			
Sans rayons X.....	+440	53 à 53	120
Avec rayons X....	»	53 à 35	120
Le niveau descend.			
Sans rayons X.....	—440	35 à 35	120
Avec rayons X....	»	35 à 62	120
Le niveau monte.			

En renversant alternativement le sens du champ, on voit le niveau monter et descendre successivement.

Champ.	Déplacement de :	Temps en secondes.
+440	60 à 35	120
—440	35 à 60	120
+440	63 à 37	120
—440	31 à 56	120

La vitesse de déplacement dépend essentiellement du nt où se trouve le ménisque dans la pointe capillaire; 'on suit, pendant un temps assez long, le déplacement ce ménisque dans la pointe, les résultats qu'on uve sont très variables, ce qui met en évidence la grande uence du point de contact mercure-verre et de l'adhéce qui s'y produit. Ainsi, en maintenant un champ conat de 220 accumulateurs, on obtient les résultats suiats :

Pôle positif à la pointe.

Champ.	Le niveau descend de :	Temps en secondes.
+440	10 divisions	54
»	» »	47
»	» »	35
»	» »	59
»	» »	52
»	» »	40
»	» »	56
»	» »	61
»	» »	62
»	» »	69
»	» »	71
»	» »	71
»	» »	77
»	» »	88
»	» »	88
»	» »	73
»	» »	102

Pôle négatif à la pointe.

−440	10 divisions	60
»	» »	75
»	» »	81
»	» »	77
»	» »	81
»	» »	80
»	» »	76
»	» »	86
»	» »	76
»	» »	85

On voit que ces résultats sont loin d'être constants; on constate, en outre, que la vitesse de déplacement va en diminuant de plus en plus; cela tient sans doute à ce que, lorsque le niveau descend, à mesure que le tube devient plus étroit l'adhérence mercure-verre devient plus importante et, lorsque le niveau monte, à ce que le déplacement ralentit à mesure qu'on approche du maximum. Il arrive même un moment où le niveau se fixe à peu près, mais il ne descend pas comme on pourrait s'y attendre; on ne peut pas mettre en évidence un maximum de la constante capillaire aussi nettement qu'on le fait avec de l'eau acidulée ou avec des liquides faiblement conducteurs.

Remarquons, en outre, que les déplacements du niveau sont plus rapides dans ce cas que dans celui de la benzine rendue conductrice par rayons X.

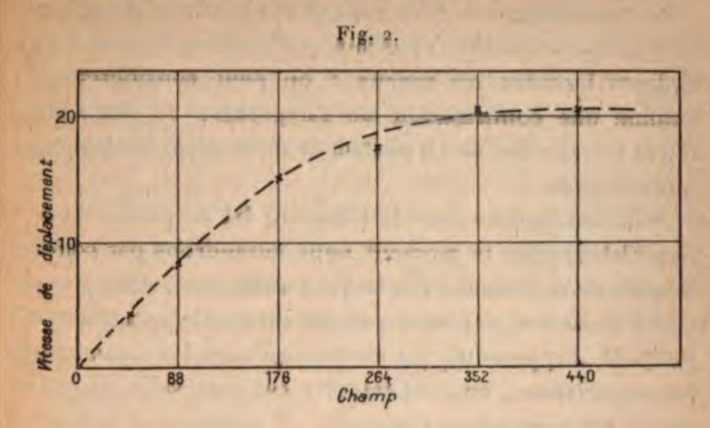
Si l'on veut avoir des résultats à peu près comparables il est nécessaire de faire, par des renversements alternatifs du champ, les mesures toujours dans la même partie du tube capillaire :

Champ.	Déplacement de :	Temps en secondes.
+440	50 à 30	78
—440	30 à 50	79
+440	50 à 30	77
—440	30 à 50	80

Dans ces conditions, les résultats sont suffisamment concordants pour qu'on puisse essayer de mettre en évidence l'influence du champ. On sait que les charges extraites du gaz par le champ électrique n'augmentent pas constamment avec ce champ, mais tendent vers une limite (courant de saturation); comme la variation de la constante capillaire est d'autant plus rapide que les charges apportées sont plus grandes, on peut s'attendre à trouver une valeur limite de la vitesse de déplacement

quand on augmente la différence de potentiel entre le mercure de la pointe et celui de la cuve.

Fig. 2.



Champ.	Déplacement de :	Durée en secondes	
+440	50 à 30	94	
−440	30 à 50		98
+440	50 à 30	96	
−440	30 à 50		96
+440	50 à 30	92	
−440	30 à 50		90
+352	50 à 30	95	
−352	30 à 50		110
+352	50 à 30	90	
−352	30 à 50		100
+264	50 à 30	120	
−264	30 à 50		126
+264	50 à 30	119	
−264	30 à 50		130
+176	50 à 30	130	
−176	30 à 50		177
+176	50 à 30	133	
−176	30 à 50		185
+ 88	50 à 40	115	
− 88	40 à 50		167
+ 45	50 à 55	120	
− 45	55 à 50		180
0	50 à 50,5	120	

Ces résultats mettent en évidence d'une façon très nette le courant de saturation.

5. *Conclusion.* — Il se dégage des résultats précédents que l'expérience de l'électromètre capillaire s'étend aux isolants liquides ou gazeux : on peut considérer cela comme une confirmation de l'hypothèse de l'existence d'une couche double au contact de deux corps hétérogènes quelconques.

Nous essayerons dans le Chapitre III de préciser cette hypothèse; pour le moment nous entendrons par *couche double* deux couches électriques uniformes, égales et de signe contraire, séparées par un intervalle extrêmement petit. M. Lippmann (¹) a montré qu'avec les données de ses expériences, on peut calculer cet intervalle, et, dans le cas du mercure-eau acidulée, il trouve une épaisseur égale à $\frac{1}{3,5} \times 10^{-7}$, ce qui est de l'ordre de grandeur du diamètre d'une molécule, donné par la théorie cinétique des gaz. Il est facile de voir que cet intervalle doit être notablement plus grand dans le cas du contact mercure-air. On sait que des rayons Röntgen donnent, pour une intensité moyenne, des densités électriques de l'ordre de 4×10^{-3} unité électrostatique, c'est-à-dire de $\frac{4}{3} \times 10^{-12}$ coulomb par centimètre cube. Le courant de saturation étant atteint et la distance entre le mercure de la pointe et celui de la cuve étant d'environ 1^{cm}, la charge qui arrivera sur la couche double, par unité de surface, sera dans une seconde de l'ordre de 10^{-12} coulomb. Si la capacité de cette couche double est, comme dans le cas du mercure-eau acidulée, de l'ordre de plusieurs microfarads par centimètre carré, la variation de la différence de potentiel au contact sera de 10^{-7} volt environ par seconde; si nous admettons qu'il faut, pour produire une variation appré-

(¹) LIPPMANN, *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 687.

ciable de la constante capillaire, une variation de la différence de potentiel de l'ordre de 10^{-3} volt, on voit qu'il faudrait plusieurs heures pour avoir un déplacement appréciable. Or, l'expérience donne des déplacements très sensibles en quelques secondes, c'est-à-dire dans un temps mille fois plus court; il faut donc admettre que la variation de la différence de potentiel n'a pas été de l'ordre de 10^{-7} volt, mais de 10^{-4}, ce qui suppose la capacité de la couche double 10^{-3} fois plus petite et, par conséquent, la distance qui sépare les deux feuillets 10^3 fois plus grande; l'intervalle serait donc de l'ordre de $\frac{1}{3} \times 10^{-4}$, ce qui est de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen de 1^{mol} d'air, donné par la théorie cinétique des gaz.

Remarquons que J.-J. Thomson [1], dans la discussion de l'hypothèse faite par Lenard pour expliquer l'ionisation par chute d'eau, arrive à cette conclusion que, pour qu'il puisse y avoir rupture des feuillets de la couche double, il faut que ces feuillets soient à une distance relativement considérable, beaucoup plus grande en tout cas que la distance qui dans une molécule ordinaire sépare les atomes chargés positivement de ceux chargés négativement, par conséquent plus grande que le diamètre d'une molécule.

III. — Expérience de l'entonnoir.

1. Puisqu'une modification de la couche double produit une variation de la surface, réciproquement, une brusque variation de la surface devra être accompagnée d'une modification de la couche double, par suite d'une électrisation du mercure et du milieu environnant.

Il n'y a donc qu'à répéter l'expérience de M. Lippmann : si l'on fait écouler du mercure par une pointe effilée,

---

[1] J.-J. Thomson, *Les décharges électriques dans les gaz.*

quand on réunit le mercure de l'entonnoir au mercure à l'arrivée, il doit se manifester un certain courant électrique.

Ainsi conçue, l'expérience constitue un égalisateur de potentiel : les gouttes en se formant se chargent par influence, le mercure de l'entonnoir se met au potentiel du point où les gouttes se forment et ces dernières viennent céder leur charge au mercure du bas.

Sir W. Thomson [1] a indiqué cette méthode par écoulement d'un liquide pour mesurer la différence de potentiel qui existe entre ce liquide et différents métaux. Ces égalisateurs de potentiel sont également employés pour l'étude de l'électrisation atmosphérique.

Pendant assez longtemps on a admis que la différence de potentiel du liquide et du métal d'un cylindre environnant la pointe où se produit l'écoulement intervenait seule, le gaz qui les sépare n'ayant aucune action ; cette hypothèse est actuellement abandonnée et l'on a mis en évidence l'influence de la nature du gaz qui remplit l'égalisateur de potentiel, ce qui montre bien l'existence à la surface de séparation du métal et du gaz environnant d'une différence de potentiel bien définie et intervenant dans le phénomène.

M. Gouré de Villemontée [2] montre l'action du milieu isolant de la façon suivante : il produit l'écoulement d'un même liquide dans deux égalisateurs de potentiel identiques montés en opposition ; quand dans les deux vases se trouve de l'air, il n'y a aucune différence de potentiel entre les deux liquides qui s'écoulent ; si l'on met dans l'un de l'air, dans l'autre du gaz carbonique, l'électromètre accuse entre les deux une différence de potentiel. Il y a

---

(1) Sir W. Thomson, *Reprint of papers on electr. and magn.*, § 402.

(2) Gouré de Villemontée, *Journal de Physique*, 3e série, t. X, p. 76.

donc à la surface de séparation liquide-air une couche double qui n'est pas la même que celle qu'il y a à la surface de séparation liquide-gaz carbonique, ces deux couches doubles intervenant de façon particulière dans le phénomène.

Les expériences de M. Pellat (¹) sur les différences de potentiel des métaux mettent aussi très nettement en évidence l'influence des couches électriques doubles qui recouvrent les deux métaux à leur surface de séparation d'avec le gaz environnant; M. Pellat montre que la différence qui existe entre ces deux métaux séparés par une mince couche gazeuse varie d'une façon considérable avec l'état de la surface de ces métaux, une modification en apparence légère dans les propriétés physiques ou chimiques de la surface métallique produisant des variations très sensibles de la différence de potentiel; des changements dans la nature et la pression du gaz qui sépare les deux métaux se traduisent aussi par des modifications de cette différence de potentiel.

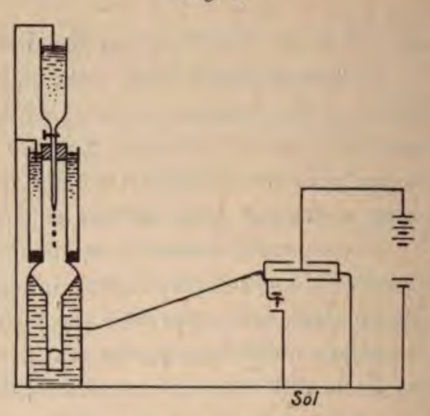
Les expériences précédentes justifient donc en partie l'hypothèse d'une couche double à la surface de séparation d'un métal et du milieu environnant quel qu'il soit; elles nous montrent que, dans les égalisateurs de potentiel, cette couche doit intervenir; enfin elles nous font voir que, pour répéter l'expérience de l'entonnoir d'une façon correcte, il est indispensable de se mettre à l'abri des phénomènes d'influence; le mercure qui s'écoule doit être au même potentiel que le milieu environnant.

2. *Dispositif*. — L'entonnoir est formé par un récipient cylindrique muni d'un robinet permettant de régler la vitesse d'écoulement. Le récipient est terminé par une pointe effilée par laquelle se produit l'écoulement. Cette pointe est protégée de la façon suivante : elle est entourée

(¹) PELLAT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5ᵉ série, t. XXIV, 1881, p. 1.

d'un récipient à double paroi, la paroi intérieure étant en verre; entre les deux parois on peut verser du mercure. La paroi de verre a été lavée aux acides et à l'eau et

Fig. 3.



séchée sans frottement de façon qu'il n'y ait aucune charge sur elle.

Le mercure expérimenté est divisé en deux parties; l'une est versée dans l'entonnoir, l'autre dans le récipient à double paroi; les deux sont reliées au sol par un même fil de cuivre. Dans ces conditions, il n'y a aucune différence de potentiel entre le mercure qui forme les gouttes et le milieu environnant.

Les gouttes tombent dans un cylindre de Faraday. Il est évident que, indépendamment de ce qui se passe au moment où la goutte s'écrase, le cylindre de Faraday accusera la charge qu'avait la goutte de mercure au moment où elle a quitté l'entonnoir. Le cylindre est relié à l'une des paires de quadrants d'un électromètre du type Curie, l'autre paire de quadrants étant au sol et l'aiguille chargée, au moyen de petits accumulateurs, à un potentiel de 50 volts. Un interrupteur, actionné à distance par un électro-aimant, permettait d'isoler à volonté la paire de

quadrants en communication avec le cylindre de Faraday. Électromètre et fils de connection sont protégés électrostatiquement.

En ouvrant le robinet, on provoque l'écoulement du liquide aussi lent qu'on le veut. On isole alors la paire de quadrants qui est au cylindre; si les gouttes apportent une charge électrique avec elles, l'aiguille de l'électromètre dévie. On suit le déplacement de l'aiguille au moyen du spot lumineux qui vient se faire sur une échelle placée à $1^m,50$ de l'électromètre; un chronomètre à $\frac{1}{5}$ de seconde permet de mesurer la vitesse du déplacement, vitesse qui est proportionnelle à la quantité d'électricité apportée au cylindre.

S'il y a au contact mercure-air une couche double dont le feuillet positif est sur le mercure, quand la goutte se forme, il y a apparition de charges positives à sa surface; en tombant elle emporte ces charges qu'elle vient abandonner au cylindre; l'électromètre accusera donc des charges positives. Quant au mercure qui reste dans le récipient, il devra se charger négativement; pour mesurer la charge du mercure qui reste dans l'entonnoir, il suffit de faire un changement de connection. La partie supérieure de l'entonnoir est placée dans un cylindre de laiton qui est mis au sol, et le mercure est relié à la paire de quadrants de l'électromètre qu'on peut isoler à volonté. La pointe par laquelle se produit l'écoulement est toujours placée dans le cylindre protecteur spécial. Le récipient dans lequel tombe le mercure est au sol et la mesure se fait comme dans le premier cas.

3. *Influence de la nature des parois.* — La nature des parois de la pointe où se forment les gouttes a une influence considérable. Les expériences ont été faites avec des récipients de verre, des parois de paraffine et des récipients métalliques dont quelques-uns s'amalgamaient.

Les conducteurs ont donné des résultats tout différents de ceux qu'on a obtenus avec les isolants.

Quand on produit l'écoulement à travers une pointe de verre, on constate que les gouttes qui arrivent au cylindre de Faraday accusent une charge négative, alors que le mercure qui reste dans l'entonnoir se charge positivement; ce sont des résultats de signe contraire à ceux qu'on s'attend à trouver. Par exemple, avec une pointe fraîchement étirée et un écoulement goutte à goutte du mercure, le cylindre de Faraday accuse les charges suivantes :

Division.	Temps en secondes.
0	0
— 6	60
—10	130
—14	180
—18	240
—34	540

La déviation indique une charge négative.

En reliant l'électromètre au mercure de l'entonnoir, la déviation indique des charges positives.

En augmentant la vitesse d'écoulement, les charges apportées augmentent très rapidement.

Le même phénomène se présente avec des parois de paraffine; le récipient était formé d'un tube cylindrique fermé à une de ses extrémités par un bouchon de paraffine. Avec une pointe d'aiguille on perçait un trou dans la paroi inférieure. Si l'on dispose le cylindre dans l'écran spécial, on constate encore que le cylindre de Faraday accuse des charges négatives, alors que le mercure de l'entonnoir se charge positivement.

Les parois métalliques ont donné des résultats de signe contraire; à l'extrémité d'un cylindre de métal on pouvait mastiquer des parois de métaux différents; dans ces minces parois, on perçait des trous très fins avec une pointe d'aiguille.

Quelle que fût la nature des parois : cuivre, laiton, fer, nickel, zinc ou plomb, la charge emportée par la goutte était toujours positive, la charge du mercure qui restait dans le récipient était toujours négative.

La différence est donc essentielle suivant que la paroi de la pointe d'écoulement est isolante ou conductrice.

L'action particulière des parois isolantes peut s'expliquer de la façon suivante : les premières gouttes qui s'écoulent produisent par frottement sur la paroi une électrisation positive de cette paroi, par suite de la pénétration des charges; ces charges positives se fixent sur la paroi dans le voisinage du point où se forment les gouttes. Quand une goutte grossit, ces charges par influence amènent une charge négative à sa surface et c'est cette charge qu'elle vient abandonner au cylindre de Faraday; le système constitue une véritable machine à influence : les charges qu'aurait pu produire une variation de la couche double à la surface sont masquées par les charges influencées.

Dans le cas d'une paroi métallique, le mercure qui s'écoule se trouve au même potentiel que le milieu environnant, les charges mises en jeu ne peuvent provenir que de la couche double qui sépare les deux milieux : le feuillet positif de cette couche double serait sur le mercure, son feuillet négatif dans l'air.

Les expériences qui suivent ont été faites en produisant l'écoulement à travers une pointe de nickel qu'on mastiquait à la partie inférieure du récipient à robinet dont nous avons parlé. On lavait la pointe à l'acide azotique, puis à l'eau distillée et on la plongeait dans le mercure, ce qui suffisait pour l'amalgamer.

4. *Influence de la vitesse d'écoulement.* — Lorsqu'on fait la mesure des charges de la goutte, on constate que, à mesure que l'écoulement s'avance, ces charges diminuent; la vitesse d'écoulement diminue, elle aussi, à mesure que l'écoulement s'avance; il est donc nécessaire

de voir quelle est l'influence de la vitesse d'écoulement sur les charges mises en jeu.

Le récipient dans lequel se trouve le mercure est en verre et cylindrique; le robinet qui se trouve à sa partie inférieure commande la vitesse d'écoulement du mercure qui s'échappe par la pointe de nickel amalgamée. Un viseur porté par un pied à vis calante permet de repérer le niveau du mercure dans le récipient : on mesurait le temps que mettait ce niveau pour se déplacer d'une quantité connue, par exemple 1^{cm}, et, pendant que se produisait l'écoulement, on mesurait les charges reçues au cylindre de Faraday; on avait ainsi une vitesse moyenne d'écoulement du mercure et les charges correspondantes.

Les déplacements verticaux du mercure sont mesurés au viseur à $0^{mm},5$, ce qui, pour une longueur de 1^{cm}, comporte une erreur relative de $\frac{1}{20}$. Les temps de durée de déviation du spot sont de l'ordre de la minute, ce qui, avec le chronomètre à $\frac{1}{5}$ de seconde, comporte une erreur relative de $\frac{1}{300}$.

Une série de mesures a donné :

Vitesses d'écoulement. Unités arbitraires.	Charges recueillies.
5,3	2,1
5,2	2,1
7	2,8
11,2	4,5
12,5	5,2
16	6,9
17,6	8,6
22	14
22	14
24	17,5
28	23,5

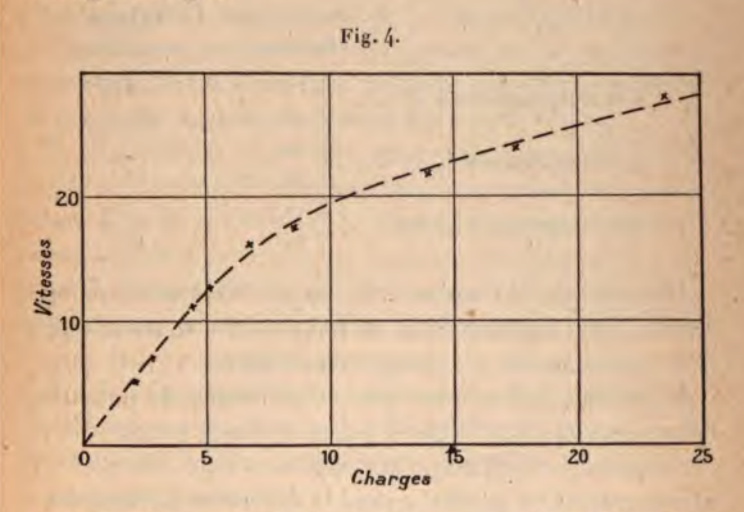
Les résultats sont résumés par la courbe ci-contre.

On voit que, pour des vitesses assez faibles, les charges sont à peu près proportionnelles à ces vitesses, mais que

ces charges augmentent beaucoup plus rapidement que les vitesses d'écoulement, quand celles-ci deviennent plus fortes.

La mesure des charges du mercure, qui reste dans le récipient, a donné des résultats tout à fait analogues, mais changés de signe.

Fig. 4.



5. *Influence de la température.* — On sait qu'une augmentation de température produit une variation de la constante capillaire : cette constante diminue, on peut donc se demander si cette diminution ne serait pas due en partie à une variation de la couche double. Si cette couche double varie avec la température, il doit en être de même des charges qu'apportent les gouttes dans le cylindre de Faraday.

Pour faire varier la température du mercure, on avait entouré le cylindre du récipient à mercure par un fil de maillechort dans lequel on lançait le courant de quelques accumulateurs; la température du mercure augmentait et il arrivait un moment où, pour une intensité de courant donnée, elle se maintenait à peu près constante; un ther-

momètre plongeant dans le mercure permettait de suivre cette température.

On mesurait à des températures différentes et pour une même vitesse d'écoulement les charges recueillies et l'on comparait ces différents résultats.

On a trouvé, par exemple :

	Vitesses.	Charges recueillies.
A la température de 16°.....	12	4,6
	24	10,6
A la température de 45°.....	12	5
	24	13
A la température de 60°.....	12	5,7
	24	16

On voit que, du moins aux températures relativement basses, une augmentation de température se traduit par une augmentation des charges recueillies.

M. Pellat (¹) a montré que la différence de potentiel entre deux métaux, séparés par une mince couche d'air, varie quand on augmente la température de l'un d'eux : elle augmente en général quand la différence de température augmente entre les deux métaux, et cette augmentation est d'un ordre de grandeur bien supérieur à celui de la différence de potentiel aux deux électrodes d'un couple thermo-électrique formé par les deux métaux.

L'augmentation de température se traduit donc, semble-t-il, par une augmentation de la couche double à la surface de séparation du métal et du gaz environnant. Cette augmentation peut expliquer les résultats trouvés par M. Pellat; elle fait comprendre l'augmentation des charges emportées par les gouttes dans l'expérience de l'entonnoir.

(¹) PELLAT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5ᵉ série, t. XXIV, 1881, p. 92.

Cette hypothèse est d'accord avec ce fait que la constante capillaire diminue quand la température augmente; on sait que cette diminution est plus rapide que ne l'indiquerait une variation de cohésion du liquide sous l'action de la température; on sait aussi que, dans cette action de la température sur la constante capillaire, ce n'est pas tant la température de la masse liquide qui intervient, mais surtout la température de la surface de séparation. Il est donc bien possible que l'augmentation de la couche double intervienne dans cette action.

6. *Expérience dans la vapeur de mercure.* — On sait ([1]) qu'un métal ne se polarise pas au contact d'une solution d'un de ses sels. J.-J. Thomson a montré que de l'eau, tombant dans une atmosphère de vapeur d'eau, ne produit aucune charge en s'écrasant; il est donc naturel de se demander si les charges par écoulement subsistent encore dans la vapeur de mercure.

J'ai fait l'expérience, en mesurant la charge conservée par le mercure du récipient, quand l'écoulement se produit dans un ballon incliné, dans lequel se trouvait du mercure en ébullition.

Une paroi métallique mettait la pointe et le récipient à l'abri des gaz issus de la flamme de chauffe. L'électromètre n'accusait qu'une charge très faible, pas comparable en tout cas à celle qu'on obtient dans les mêmes conditions avant la chauffe du mercure et après qu'il s'est refroidi. Les charges qu'émettent les métaux chauffés et la difficulté d'avoir un écran électrostatique parfait suffiraient à expliquer cette faible charge.

Il semble que le phénomène disparaisse pour le mercure au contact de sa vapeur.

7. *Conclusion.* — Les expériences précédentes s'expliquent très simplement par l'hypothèse d'une couche

---

([1]) LIPPMANN, *Journal de Physique*, 1re série, t. VIII, p. 48.

double de même sens que celle qui existe au contact mercure-eau acidulée.

Cette couche double semble dépendre de la température et augmenter avec celle-ci.

Quelle est la valeur de la différence de potentiel résultant de cette couche double? Quelques physiciens lui font jouer le rôle essentiel dans les expériences de Kolhrausch et lui donnent une valeur de l'ordre de grandeur des différences de potentiel au contact de deux métaux; d'autres lui donnent au contraire une valeur et une action secondaires.

La discussion des résultats obtenus dans la deuxième Partie nous donnera pour cette différence de potentiel une valeur de l'ordre de grandeur du volt.

Je rappelle que la discussion des expériences de Richardson [1] sur la conductibilité communiquée aux gaz à très basse pression par des métaux incandescents lui a donné, comme valeurs de la discontinuité de potentiel à la surface, des grandeurs variant de 4,1 volts pour le platine à 2,5 volts pour le sodium.

IV. — Étude des charges libérées dans le gaz.

L'hypothèse de la couche double explique facilement, au point de vue qualitatif, tous les résultats que nous avons obtenus; dans l'expérience de l'entonnoir la goutte en tombant emporte une charge positive, elle doit donc laisser dans le gaz environnant une partie des charges négatives qui formaient le feuillet négatif de la couche double; de même, au moment où la goutte grossit, la formation du feuillet négatif doit libérer dans le gaz une charge positive.

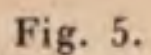
Dans l'air qui environne la pointe de l'entonnoir, il doit donc y avoir en liberté des charges positives et négatives, qu'on doit pouvoir déceler.

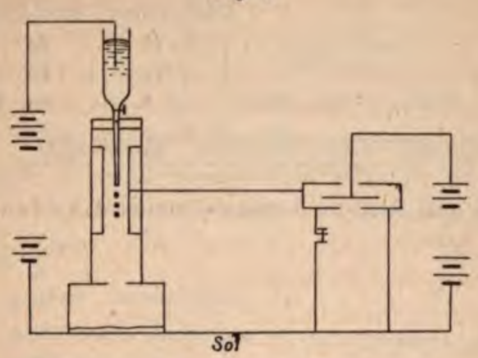
---

(1) Richardson, *Philos. Trans.*, t. CCI, 1903, p. 497.

On peut mettre en évidence l'existence de ces charges, dans le voisinage immédiat de la pointe, de deux façons.

1. *Première méthode.* — La pointe par où se produit


Fig. 5.



l'écoulement est placée à l'intérieur d'un cylindre métallique isolé, en communication avec l'électromètre et protégé électrostatiquement. On établit entre cette pointe et le cylindre une différence de potentiel, au moyen d'une batterie de petits accumulateurs dont l'un des pôles est au sol. Les charges qui se trouvent autour de la pointe quand l'écoulement se produit sont immédiatement orientées dans le champ électrique et viennent charger le cylindre : d'où indication de l'électromètre, dès qu'on isole le quadrant.

Ces charges ne peuvent provenir de l'écrasement des gouttes sur le mercure du récipient, qui est à la partie inférieure, car le champ qui existe entre ce récipient et la pointe s'opposerait à la diffusion des charges vers le cylindre isolé.

Naturellement, quand le mercure ne coule pas, l'électromètre reste au zéro, quelle que soit la différence de potentiel. Si l'on produit un écoulement du mercure goutte à goutte, on voit le spot osciller à chaque goutte, puisqu'il y a influence, et en même temps avancer de

quelques divisions à chaque oscillation, indiquant qu'il y a eu charge extraite. Par exemple, pour un écoulement goutte à goutte, on a obtenu :

	Déplacement.	Temps en secondes.
Champ — 350 volts.	— 15	60
	— 10	60
	— 8	60
	— 7	60
	— 7	60

Champ nul. Aucune déviation pendant 5 minutes.

	Déplacement.	Temps en secondes.
Champ + 350 volts.	+ 3	60
	+ 3	60
	+ 5	60
	+ 5	60
	+ 5	60

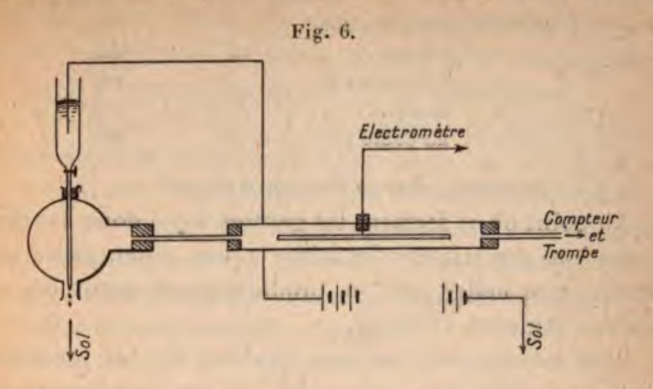
Si l'on augmente la vitesse d'écoulement, la déviation augmente, mais les résultats sont très variables ; quelles que soient les précautions prises, quand on augmente la vitesse d'écoulement, on trouve toujours sur le cylindre du condensateur de fines gouttelettes, qui ont été apportées par le champ électrique de la pointe où se produit l'écoulement et qui, par conséquent, viennent changer les résultats. On peut même se demander si les charges recueillies ne tiendraient pas uniquement à cette projection de gouttelettes chargées ; c'est pour lever cette objection qu'on a essayé une deuxième méthode.

2. *Deuxième méthode.* — C'est une méthode de courant gazeux.

L'air environnant la pointe, où se produit l'écoulement, est aspiré au moyen d'une trompe ; il passe dans un condensateur cylindrique, qui en extrait les charges, et dans un compteur, qui en mesure le débit.

Pour se mettre à l'abri des charges produites par l'écrasement des gouttes de mercure sur le récipient inférieur,

Fig. 6.



on établissait entre la pointe et ce récipient, d'ailleurs éloigné, un champ électrique, qui s'opposait à la diffusion des charges produites au point de chute. Les charges trouvées au condensateur cylindrique ne peuvent être que celles qui se trouvaient dans le voisinage immédiat de la pointe.

Le condensateur cylindrique décèle l'existence de charges à la fois positives et négatives.

Par exemple, avec une vitesse de courant d'air de 10^{l} en 7 minutes pour un champ de + 180 volts entre les armatures du condensateur, on avait :

	Déplacement.	Temps en secondes.
Mercure ne coule pas.	+ 0	120
» coule........	+ 15	120
» ne coule pas.	+ 2	120
» coule........	+ 18	120
» ne coule pas.	+ 3	120

Avec la même vitesse d'écoulement pour un champ de — 90 volts on obtenait :

		Déplacement.	Temps en secondes.
Mercure	ne coule pas.	— 0	120
»	coule........	— 12	120
»	ne coule pas.	— 1	120
»	coule........	— 12	120
»	ne coule pas.	— 1	120

Il y a nettement charge des deux signes.

Au point où se forment les gouttes il y a donc des perturbations électriques du même genre, sinon aussi violentes, que celles qui se produisent au point où ces gouttes viennent s'écraser.

Sans insister sur l'analogie évidente du cas précédent et des procédés d'ionisation des gaz par écoulement des liquides ou par barbotage, je crois nécessaire de signaler que l'ionisation ainsi produite développe dans le gaz des charges à la fois des deux signes.

Karl Kœhler (¹) a montré que l'électrisation positive produite dans l'air par la chute de gouttes d'eau est due à la formation d'ions des deux signes, les ions positifs étant en plus grande quantité.

Tout récemment, L. Bloch (²) a également montré que la charge négative acquise par l'air qui barbote dans l'eau est due à la différence des deux charges inégales, l'une négative, l'autre positive, qu'on peut reconnaître au moyen d'un condensateur cylindrique.

V. — Conclusion.

Les expériences précédentes nous montrent donc que les phénomènes découverts par M. Lippmann s'étendent pleinement, au point de vue qualitatif, aux liquides isolants et aux gaz.

(¹) Karl Kœhler, Thèse inaugurale, 1903.

(²) L. Bloch, *Comptes rendus*, t. CXLV, juillet 1907.

Nous les considérerons comme une justification de l'hypothèse d'une couche double à la surface de séparation d'un métal et d'un milieu quelconque. Cette hypothèse est d'ailleurs imposée, comme nous verrons plus loin, par d'autres théories et d'autres expériences.

L'hypothèse admise, il est naturel de penser qu'un changement de température va produire une modification de l'équilibre des charges qui forment cette couche double; par suite, dans l'espace qui environne des conducteurs chauffés, il doit y avoir des charges libérées. C'est l'étude de ces charges et leur origine que nous essayerons d'étudier dans le deuxième Chapitre.

CHAPITRE II.

Phénomènes thermo-électriques dans les gaz.

I. — Historique.

1. C'est, semble-t-il, Reiss (¹) qui, le premier, a signalé l'état particulier d'électrisation dans lequel se trouve l'air qui environne une spirale de platine portée à l'incandescence. Guthrie (²) reconnut qu'une sphère de fer, chauffée au rouge blanc, ne peut garder de charge ni positive, ni négative; mais, en se refroidissant, elle acquiert le pouvoir de décharger les corps chargés négativement placés dans son voisinage, et non les corps chargés positivement : à haute température, elle émet à la fois des charges positives et négatives; à température relativement basse, des charges positives seulement.

Elster et Geitel trouvèrent que la charge du platine chauffé est négative, tandis que celle de l'air est positive. Ils firent de cette question une étude approfondie (³)

(¹) Reiss, *Reibungs-electricitäts*, vol. I, p. 267.
(²) Guthrie, *Phil. Mag.*, t. XLVI, 1873, p. 254.
(³) Elster et Geitel, *Wied. Ann.*, t. XVI, p. 193; t. XIX, p. 388; t. XXII, p. 123; t. XXVI, p. 1; t. XXXI, p. 109.

dont les résultats principaux sont les suivants (¹) : l'électrisation positive de l'air, dans le voisinage du corps incandescent, a été constatée jusqu'aux plus basses pressions, sans pouvoir mettre en évidence une relation nette entre cette électrisation et la pression; la température agit, au contraire, très nettement et présente un maximum d'émission des charges au jaune clair. L'oxygène, les vapeurs d'eau, de phosphore, de soufre, donnent des charges de même signe que l'air; l'hydrogène donne des résultats de signes contraires. A température élevée et aux basses pressions, surtout avec des fils fins, on constate, après que la chauffe a duré un certain temps, une émission de charges négatives, qui est facilitée par la présence, dans l'appareil, de traces de matières grasses. Avec des fils fins, on observe, après avoir chauffé pendant quelque temps, une diminution dans l'intensité des charges émises, ces fils deviennent cassants et leur résistance est changée. Le palladium et le fer se conduisent comme le platine, mais un filament de charbon envoie sur une électrode, placée à son côté, une charge constamment négative.

Stanton (²) trouva qu'une surface de cuivre polie décharge, quand on la chauffe, un corps électrisé négativement situé près d'elle; mais, dès qu'elle est recouverte d'une couche d'oxyde, elle cesse de le faire. La décharge persiste tant que l'oxydation se produit, elle cesse avec celle-ci. Si l'on chauffe cette surface de cuivre oxydée, dans une atmosphère d'hydrogène, elle émet, au contraire, des charges négatives tant que dure la réduction.

Branly (³) reconnut qu'à haute température un conducteur de platine émet des charges à la fois positives et négatives, alors que certains oxydes n'émettent que des charges négatives.

(¹) Elster et Geitel, *Wied. Ann.*, t. XXXVII, 1889, p. 317.
(²) Stanton, *Proceedings Roy. Soc.*, t. XLVII, 1889, p. 559.
(³) Branly, *Comptes rendus*, t. CXIV, 1892, p. 1531.

Enfin Edison (¹) avait fait connaître, en 1884, l'émission particulièrement intense de charges négatives produite par des fils de platine et de charbon qu'on chauffe dans le vide, d'où le nom d'*effet Edison*, réservé à cette émission des charges négatives.

Tels étaient les principaux résultats obtenus dans l'étude des décharges à travers les gaz dans le voisinage des métaux chauffés, quand la découverte des rayons Röntgen et l'étude de l'ionisation des gaz ont ramené l'attention des physiciens sur ces questions, qui ont fait l'objet, ces dernières années, d'un grand nombre de travaux. Nous ne retiendrons de ces recherches que les plus récentes et celles dont les résultats sont les plus nets.

Le cas le mieux étudié est incontestablement celui du platine, qui présente sur les autres métaux l'avantage d'être inaltérable quand on le chauffe : les résultats obtenus ne concordent d'ailleurs pas toujours avec ceux trouvés par Elster et Geitel.

Child (²) a étudié la décharge entre un fil de platine chauffé et un cylindre concentrique, portés à des potentiels différents. La décharge positive commence un peu au-dessous du rouge, croît rapidement avec la température, devient à peu près constante, puis diminue quand la température augmente encore. La décharge négative commence bien après la décharge positive et elle n'est jamais aussi forte; toutes deux croissent d'ailleurs rapidement avec la différence de potentiel entre le fil et le cylindre. Dans l'oxygène, l'oxyde de carbone, le gaz carbonique, les résultats sont pratiquement les mêmes que dans l'air. Dans le vide, la décharge est beaucoup plus rapide que dans l'air à la pression ordinaire, et elle n'est affectée que faiblement par la différence de potentiel entre le fil et le cylindre.

(¹) EDISON, *Engineering*, 12 décembre 1884, p. 553.
(²) CHILD, *The Physical Review*, t. XIV, p. 221-246 et 265-279.

Un filament de carbone a donné à Child [1] des résultats tout à fait analogues à ceux que lui avait donnés un fil de platine : les charges positives étant prépondérantes aux basses températures, les charges négatives le devenant à température élevée.

Mac Clelland [2] arrive à des conclusions analogues; après avoir constaté la grande influence de la pression et de la température sur l'ionisation, il fait remarquer que la conductibilité du gaz semble due à la superposition de trois modes d'ionisation. Une partie des charges, aussi bien positives que négatives, provient du fil; une deuxième partie prend naissance par échauffement des couches gazeuses adjacentes; enfin une troisième partie est due à une ionisation secondaire des gaz, par suite des chocs des ions produits par les première et deuxième façons.

Le phénomène apparaît donc très complexe; cependant on voit que la décharge est plus rapide dans le vide et à température élevée; c'est donc dans ces conditions que les phénomènes seront les plus réguliers et les résultats les plus concordants; mais dans ces conditions, comme l'a montré Edison, ce sont les charges négatives qui sont prépondérantes : l'émission des particules négatives a donc donné les résultats les plus nets, c'est elle que nous examinerons en premier lieu; nous verrons ensuite les résultats obtenus pour l'émission des charges positives et en dernier lieu les tentatives qui ont été faites avec des métaux quelconques.

2. *Émission des charges négatives.* — C'est aux travaux de Richardson et de H.-A. Wilson que l'on doit les conclusions les plus nettes.

Richardson [3], en étudiant les charges émises, dans les gaz à très basse pression, par des fils de platine, des fila-

---

(1) Child, *The Physical Review*, t. XV, 1902, p. 345-354.

(2) Mac Clelland, *Camb. Proc.*, t. XI, 1902, p. 296.

(3) Richardson, *Philos. Trans.*, A, t. CCI, 1903, p. 497-513.

ments de charbon et du sodium chauffés, met en évidence d'une façon très nette le courant de saturation, preuve directe d'une émission limitée de particules. Il étudie comment varie le courant de saturation avec la température et trouve que cette variation a lieu suivant une loi exponentielle; en outre, dans le même Mémoire, il montre comment la théorie électronique des métaux donne une explication très simple des résultats obtenus, et permet de représenter la variation du courant de saturation I, en fonction de la température θ, par la formule

$$I = A\theta^{\frac{1}{2}}e^{-\frac{b}{\theta}},$$

que l'expérience vérifie.

H.-A. Wilson (¹) arrive à des conclusions analogues; il fait remarquer que, quand un fil neuf vient d'être chauffé, le courant qu'il est capable de fournir est d'abord relativement grand, puis décroît et peut tomber à une très faible fraction de sa valeur primitive; pour lui, le fort courant initial serait dû à l'hydrogène occlus dans le platine, qui se dégage peu à peu. L'hydrogène lui semble jouer le rôle essentiel dans ce phénomène et, à l'appui de cette idée, il cite les expériences suivantes : quand le fil de platine a été soigneusement nettoyé, par une ébullition prolongée avec de l'acide azotique, dans l'appareil même ou il doit servir, les courants qu'il fournit sont extrêmement faibles. Il obtient ainsi des courants 250000 fois moins intenses que ceux de Richardson. Une deuxième confirmation de ses idées lui apparaît dans ce fait, que les courants dans l'hydrogène très pur sont beaucoup plus grands que dans l'air, et sensiblement proportionnels à la dression, quand celle-ci est faible. Il montre ensuite qu'un raisonnement thermodynamique, analogue à celui qu'on fait pour l'évaporation, suffit pour retrouver la

(¹) H.-A. Wilson, *Philos. Trans.*, A, t. CCI, 1903, p. 243.

formule que la théorie cinétique des métaux avait donnée à Richardson.

Richardson (¹) a cherché à vérifier directement l'influence de l'hydrogène dans l'émission des charges négatives ; il est arrivé à cette conclusion que la variation dans l'émission des charges proviendrait, non de la présence de l'hydrogène dans le métal, mais d'une altération de la surface métallique. Il montre en effet que l'émission des particules négatives par un tube de platine chauffé n'est pas augmentée quand ce tube de platine chaud est traversé par un courant d'hydrogène ; or, dans les idées de H.-A. Wilson, l'hydrogène, en sortant du platine, devrait produire une augmentation des charges émises. En outre, si l'on remplace autour d'un fil de platine l'oxygène par de l'hydrogène, la variation observée dans l'ionisation se produit plus lentement que ne se produirait la dissolution de l'hydrogène dans le métal ; enfin, quand un fil de platine placé dans l'hydrogène est porté à un potentiel négatif élevé, l'ionisation diminue d'abord fortement pour augmenter ensuite peu à peu. Richardson interprète ces derniers résultats en supposant que l'hydrogène, chargé positivement, détermine une diminution de la couche double à la surface du métal et facilite ainsi la sortie des électrons.

L'hypothèse de H.-A. Wilson apparaît donc insuffisante ; d'ailleurs elle se concilierait difficilement avec ce fait, indiscutablement établi, que les oxydes métalliques émettent, eux aussi, des charges négatives et en quantité beaucoup plus grande que ne le fait le platine.

Wenhelt (²) a montré qu'à température élevée, dans l'air à la pression ordinaire ou à pression réduite, les oxydes, tels que la chaux, la magnésie, l'oxyde de zinc,

(¹) Richardson, *Proceedings of the Camb. Philos. Soc.*, vol. XIII, janvier 1906.

(²) Wenhelt, *Annalen der Physik*, t. XIV, n° 8, 1904.

émettent plus de charges négatives que n'en émettrait le platine dans les mêmes conditions. Il trouve que la variation des charges, en fonction de la température, vérifie la formule de Richardson; il est donc probable que le phénomène est le même que dans le cas du platine et qu'il a la même cause; or, on ne peut guère admettre la dissolution de l'hydrogène dans les oxydes tels que la chaux.

On ne peut guère non plus chercher une explication du phénomène dans une action du gaz sur le métal : tout récemment, Frank Horton (1) a montré que l'émission des charges négatives du platine dans des gaz inertes, comme l'hélium et l'argon aux basses pressions, est sensiblement la même que dans l'air ou l'oxygène. Dans le même Mémoire, ce physicien montre que l'émission est plus intense avec le calcium qu'avec le platine; il fait voir en outre que l'oxydation du calcium produit une augmentation énorme de l'émission; une cathode de chaux à une température de 950° a une émission aussi intense qu'une cathode de calcium à 1400°; cette émission négative de la chaux est d'ailleurs beaucoup plus grande dans l'hydrogène que dans l'air et dans l'hélium.

En résumé, c'est l'hypothèse de Richardson qui, quoique la plus audacieuse, est la plus satisfaisante; c'est elle qui répond le mieux à toutes les expériences précédentes.

Ces expériences établissent nettement l'action de la température sur l'émission des charges négatives; quant à la pression, on sait qu'une diminution de pression augmente l'intensité d'ionisation de façon considérable, mais qu'aux très basses pressions cette intensité est à peu près indépendante de la pression.

3. *Émission des charges positives.* — Les expériences de Guthrie, d'Elster et Geitel, de Branly ont montré

(1) FRANK HORTON, *Proc. Roy. Soc.*, avril 1907, p. 96.

qu'aux températures relativement basses l'ionisation est uniquement positive.

Richardson (1) a fait l'étude de cette déperdition positive, dans l'air à très basse pression, en chauffant un fil de platine dans un condensateur cylindrique; le fil était une des armatures du condensateur. Si entre le fil et le cylindre on établit une différence de potentiel, quand il y a des charges émises par le fil, il se produit un courant.

Il a aussi étudié le courant se produisant entre un fil de platine chauffé et un fil parallèle et voisin. Il constate que ce courant diminue rapidement au début, puis la diminution devient moins sensible et l'on obtient un courant à peu près stationnaire; la diminution à température constante a lieu suivant une fonction exponentielle à exposant négatif. Si l'on élève la température, le courant augmente brusquement, puis diminue de nouveau graduellement. Si l'on diminue alors la température, on trouve un courant beaucoup plus faible que celui qu'on avait trouvé à la même température dans la série ascendante. Tout se passe comme si l'ionisation positive des fils chauffés était due à quelque substance qui s'évapore du fil quand on le chauffe. Si l'on chauffe le fil pendant un temps suffisant, il arrive un moment où il n'émet plus aucune charge tant qu'il se trouve dans l'air; aux basses pressions, il n'y a plus aucune émission.

Si l'on veut rendre à un fil fatigué l'activité qu'il a perdue, il faut, soit l'exposer à l'air, soit l'exposer à une décharge positive provenant d'un deuxième fil porté au rouge et placé dans la même enceinte, soit, encore, l'exposer à une décharge lumineuse passant dans le tube et pour laquelle il joue le rôle d'une des électrodes.

H.-A. Wilson (2) a étudié, lui aussi, cette déperdition

---

(1) Richardson, *Philos. Mag.*, t. VI, 1903, p. 80-96; *Proc. Phys. Soc.*, t. VIII, 1903, p. 524.

(2) H.-A. Wilson, *Philos. Mag.*, t. VI, 1903, p. 267.

positive; les résultats qu'il trouve, différents de ceux de Richardson, l'amènent à distinguer trois parts dans la déperdition positive du platine chauffé : 1° une perte temporaire, disparaissant au bout de quelques minutes, indépendante de la pression du gaz; 2° déperdition temporaire, disparaissant au bout de quelques heures de chauffe, due à une altération graduelle de l'état d'agrégation du platine; 3° perte permanente s'annulant dans le vide et croissant avec la pression du gaz qui, à une pression donnée, est fonction définie de la température.

Ces résultats montrent que, même à pression réduite, le phénomène est très complexe avec le platine; de récents travaux de Richardson ont grandement contribué à l'éclaircir.

En étudiant les charges émises par un fil de platine chargé positivement et porté dans le vide à température élevée, Richardson (¹) trouve que la décharge diminue asymptotiquement avec le temps quand on emploie un fil neuf; le courant tend vers une valeur à peu près constante. Entre ce courant limite et la pression, il existe une relation linéaire.

Plus récemment (²), il obtient des résultats bien plus complets : l'ionisation positive, c'est-à-dire le nombre d'ions positifs émis en une seconde par 1^{cm^2} de la surface du platine, tend, avec le temps, vers un minimum qui dépend de la température et de la pression.

Dans l'oxygène aux basses pressions (plus petites que 1^{mm}) et à la température d'environ 1000° C., l'ionisation varie avec la racine carrée de la pression. Aux températures plus élevées et aux basses pressions, elle varie en raison directe de la pression; aux pressions plus élevées et à toute température la variation diminue quand

(¹) RICHARDSON, *Cambr. Proc.*, t. XIII, 1905, p. 58.

(²) RICHARDSON, *Philos. Trans.*, t. CCVII, 1906, p. 1; *Proc. Roy. Soc.*, A, t. LXXVIII, 1906, p. 192.

la pression augmente; dans le voisinage de la pression atmosphérique, l'ionisation est pratiquement indépendante de la pression.

Après avoir constaté que, pour des fils différents, le courant limite, vers lequel tend avec le temps l'ionisation positive, conserve, dans les mêmes conditions de température et de pression, une valeur constante, Richardson montre que, à une pression fixe, cette valeur est liée à la température par une relation de la forme

$$i = A\theta^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{b}{\theta}},$$

i intensité du courant, θ température absolue, A et b constantes.

L'ionisation positive lui semble due aux gaz absorbés par le métal; elle serait probablement proportionnelle à la masse de gaz absorbée, ce qui lui permet d'établir une formule concordant avec les résultats expérimentaux. Et pour montrer l'influence que peut avoir cette masse de gaz absorbée sur l'émission des charges positives, Richardson montre que, si le passage d'hydrogène à travers un tube de platine chauffé n'a aucune influence sur l'émission des charges négatives, il augmente l'ionisation positive proportionnellement à la quantité d'hydrogène qui diffuse en un temps donné.

En résumé, aux basses pressions, l'émission des charges positives, comme celle des charges négatives d'ailleurs, varie avec la température suivant une fonction exponentielle.

A la pression ordinaire, le phénomène est plus compliqué, l'intensité d'ionisation et même son signe dépendant d'une façon considérable de la température, de la nature du gaz environnant, de l'histoire précédente du métal et d'altérations mêmes légères de sa surface.

4. *Expérience avec des métaux quelconques.* — Les métaux qui se rapprochent du platine donnent des résultats tout à fait semblables à ceux de Richardson; Rada-

kovitz (1) a trouvé, pour l'émission des charges produites dans les gaz à très basses pressions par des fils d'iridium, d'osmium, de tantale, des résultats concordants avec ceux des fils de platine.

Les métaux plus altérables présentent une complexité plus grande par le fait même de leur altérabilité et il ne semble pas que l'on ait obtenu des résultats concluants dans l'étude de leur émission.

Srütt (2), partant des expériences de Guthrie, a tenté de mettre en évidence la perte d'électricité positive, aux températures les plus basses possibles; il met pour cela un électroscope à feuille d'or, chargé positivement, en contact avec un fil métallique, chauffé dans une étuve à température connue; il fait le vide dans l'électroscope et dans l'enceinte qui contient le fil il maintient une pression d'environ 1^{cm}; il mesure le temps que met la feuille de l'électroscope pour parcourir un certain nombre de divisions. Il trouve que ce temps diminue quand la température augmente. Par exemple, avec un fil d'argent, on a les résultats suivants :

Température .	15°	200°	236°	265°	277°	287°
Courants.....	0,14	0,59	2,70	6,5	13,5	30

On remarque la rapidité avec laquelle augmente la vitesse de déperdition à partir de 250° environ. Dans l'hydrogène, la déperdition est plus rapide que dans l'air. En employant différents métaux, Srütt reconnaît que la nature du métal exerce une action médiocre; enfin une action chimique exercée par le gaz sur la surface métallique, par exemple la réduction de l'oxyde de cuivre par l'hydrogène, ne lui paraît pas favoriser la déperdition.

E. Brünner (3), en étudiant les déperditions électriques de l'air chauffé, trouve, au contraire, que ces déperditions

(1) RADAKOVITZ, *Wien. Ber.*, t. DCXIV, p. 759.

(2) SRÜTT, *Philos. Mag.*, t. IV, 1902, p. 98.

(3) E. BRÜNNER, *Ann. der Physik*, t. XIV, n° 10 1904.

varient beaucoup avec la nature du conducteur électrisé et l'état de sa surface. Les métaux neufs laissent perdre l'électricité négative beaucoup plus vite que s'ils ont été chauffés pendant longtemps. Il constate que la chaux, l'oxyde de cuivre, l'hydrogène accroissent la déperdition positive alors qu'ils sont sans influence sur la déperdition négative; à température élevée, c'est l'inverse qui se produit.

Enfin, tout récemment, Campetti [1], en étudiant la déperdition de l'électricité dans différents gaz tels que l'air, le chlore, l'ammoniac, portés à température élevée, trouve que, dans le chlore, la déperdition est beaucoup plus forte que dans l'air, l'électricité positive se perdant moins vite que l'électricité négative. Campetti employait des électrodes de nature différente : platine, cuivre, argent. Avec des électrodes de cuivre notamment, il trouve, vers 250°, une émission considérable des charges positives et, à température plus élevée, vers 360°, émission des charges négatives; il explique l'émission des charges positives par la formation de l'oxyde rouge de cuivre (Cu^2O) et l'émission des charges négatives lui paraît être favorisée par la formation d'un oxyde noir de cuivre (CuO).

On voit que les résultats obtenus sont loin d'être concordants et complets; il est difficile de se prononcer si l'action chimique intervient ou non.

J'ai essayé de faire l'étude des charges émises par des métaux tels que le cuivre, le fer, le nickel, l'argent, quand on les chauffe dans différents gaz à la pression ordinaire.

Étant donnés les résultats peu satisfaisants obtenus avec le platine dans l'air à la pression ordinaire, il peut paraître audacieux de tenter les expériences avec des métaux aussi altérables; il faut cependant remarquer que, comme ces expériences comportent des milliers de lectures, c'est

(1) Campetti, *Il nuovo Cimento*, mars 1907.

encore avec des métaux vulgaires qu'on peut se placer le plus facilement dans des conditions identiques : car à chaque lecture on peut faire correspondre un fil neuf, ayant la même histoire que le précédent.

II. — Disposition des expériences.

1. La méthode est celle employée par Richardson (¹) pour l'étude des fils de platine aux basses pressions.

Le fil qu'on étudie est pris pour l'une des armatures du condensateur cylindrique, qui doit recueillir les charges émises; l'autre armature de ce condensateur est formée d'un cylindre de laiton de 10^{cm} de long et 3^{cm} de diamètre. Ce cylindre, noyé dans un mélange de paraffine et de soufre, est placé à l'intérieur d'un deuxième cylindre de 20^{cm} de long environ et de 4^{cm} de diamètre; ce dernier cylindre, relié en permanence avec le sol, joue le rôle d'écran électrostatique.

Le cylindre extérieur est fermé par deux bouchons de caoutchouc, porteurs de tubes à robinet, par lesquels on peut introduire différents gaz dans l'appareil. Dans l'axe des bouchons, qu'on a évidés, sont placés des cylindres de paraffine, qui isolent des tiges métalliques aux extrémités desquelles on peut fixer, au moyen de vis de serrage, les différents fils à étudier.

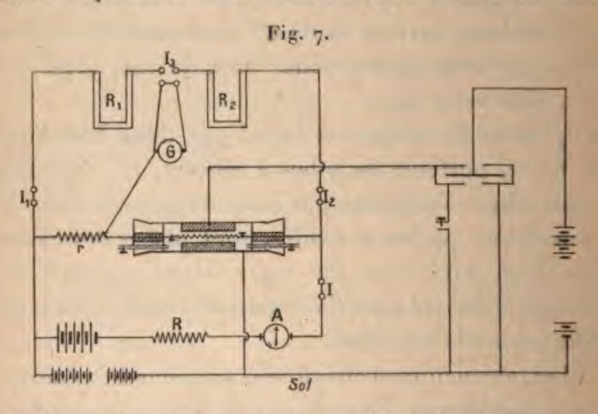
Le fil expérimenté est chauffé électriquement au moyen de cinq accumulateurs. Dans le circuit de ces accumulateurs se trouvent avec le fil étudié : un interrupteur I, une résistance fixe et très faible r, un rhéostat R permettant de faire varier à volonté le courant de chauffe, un ampèremètre A. Ampèremètre, rhéostat, résistance fixe, interrupteur et accumulateurs étaient disposés sur des blocs de paraffine et parfaitement isolés.

(¹) Richardson, *Philos. Trans.*, A, t. CCI, 1903.

L'un des pôles d'une batterie de petits accumulateurs est relié au fil étudié, l'autre pôle est au sol. L'armature cylindrique du condensateur communique avec l'une des paires de quadrants d'un électromètre du type Curie; un interrupteur commandé par un électro-aimant permet d'isoler à distance cette paire de quadrants, l'autre paire de quadrants de l'électromètre étant en permanence au sol. Il y a donc, entre les armatures du condensateur, une différence de potentiel qu'on peut faire varier à volonté.

L'électromètre, l'interrupteur et le fil de communication sont protégés électrostatiquement par des enveloppes métalliques, en communication avec le sol. L'amortissement de l'électromètre est très rapide, son zéro est fixe; son aiguille est portée par une batterie de petits accumulateurs à un potentiel d'environ 50 volts. Pour cette charge,

Fig. 7.



la déviation du spot sur une échelle, placée à $1^m,50$ du miroir, était de 300 divisions pour 1 volt. Cette sensibilité était largement suffisante, elle était même trop grande aux températures élevées : on la réduisait, dans ce cas, en augmentant la capacité de l'électromètre; on plaçait pour cela, en dérivation sur les quadrants, un condensateur auxiliaire formé de quelques feuilles d'étain noyées dans de la paraffine.

Les charges émises par le fil sont immédiatement captées par le champ électrique et viennent charger la paire de quadrants isolée de l'électromètre; l'aiguille dévie et cette déviation est d'autant plus rapide que les charges extraites, dans un temps donné, sont plus grandes.

Si l'on augmente la capacité de l'électromètre, il est évident que, pour une même charge extraite, la différence de potentiel entre les deux paires de quadrants sera moins grande et la déviation de l'aiguille moins forte.

Pour ne pas trop échauffer le gaz contenu dans le condensateur et ne pas avoir dans l'appareil de vapeurs de paraffine ou de soufre, il fallait ne chauffer le fil que pendant le temps nécessaire aux mesures. Après chaque opération on remplaçait le gaz du condensateur; pour cela le tube était relié d'un côté avec une trompe, qui permettait d'extraire le gaz, de l'autre avec un tube desséchant, qui laissait entrer dans l'appareil un gaz sec.

Aux températures élevées, pour éviter les vapeurs de soufre et de paraffine, qui n'auraient pas manqué de se produire, même au bout de quelques secondes de chauffe, le condensateur cylindrique, que nous avons vu, était remplacé par un tube de laiton de 25^{cm} de long et de 4^{cm} de diamètre. Ce tube constituait une des armatures du condensateur, l'autre armature étant formée par le fil lui-même. Ce fil était soutenu par deux tiges métalliques isolées des bouchons, comme dans le cas du premier condensateur. Ce condensateur était placé sur des blocs de paraffine, dans une caisse doublée de papier d'étain qui, mise au sol, jouait le rôle d'écran électrostatique.

L'approximation dans la mesure du courant ne dépassait guère $\frac{1}{30}$; on avait en effet à mesurer des temps qui étaient quelquefois inférieurs à 10 secondes avec un chronomètre donnant $\frac{1}{4}$ de seconde, ce qui fait des erreurs relatives supérieures à $\frac{1}{40}$.

2. *Température du fil.* — La température du fil

chauffé était déduite de la valeur de sa résistance électrique, mesurée immédiatement après avoir fait la mesure des charges extraites.

Cette résistance est obtenue par la méthode du pont de Wheatstone.

Le fil étudié et une résistance très faible et fixe maintenue à température constante dans un bain de pétrole constituent l'une des branches du pont; l'autre branche est formée par deux boîtes de résistances R_1 et R_2.

Immédiatement après la mesure du courant, on ferme les interrupteurs I_1 et I_2; la résistance des boîtes étant considérable par rapport à la résistance r et à celle du fil étudié (plusieurs milliers de fois plus grande), le courant dérivé est négligeable par rapport au courant principal, et la température du fil chauffé reste ce qu'elle était avant la fermeture de I_1 et I_2.

La résistance R_2 était maintenue égale à 1000 ohms; on faisait varier R_1 jusqu'à ce que l'équilibre entre les deux branches du pont ait lieu, ce que l'on constatait avec le galvanomètre G.

La relation

$$\frac{X}{r} = \frac{R_1}{R_2}$$

donnait la valeur de la résistance X du fil étudié.

Si l'on connaît les valeurs de cette résistance aux différentes températures, on pourra en déduire la valeur de la température du fil au moment de l'expérience.

Il n'est pas nécessaire de connaître la valeur absolue de la résistance X; on peut déduire la température de la simple connaissance de la résistance variable R_1, si l'on fait auparavant un étalonnage préalable.

On remplaçait le condensateur cylindrique par une étuve, dans laquelle on pouvait obtenir une température fixe. Un fil, provenant de la même bobine et ayant la même longueur que le fil expérimenté, était placé dans

un tube en verre disposé dans l'étuve au moyen de deux tubulures latérales.

L'étuve était chauffée au moyen d'un fort bunsen ; on plaçait dans l'étuve successivement de l'eau, du mercure, du soufre, que l'on portait à l'ébullition. Le fil était placé sur la branche du pont de Whetastone qui porte la résistance fixe r. On avait ainsi la valeur de la résistance R_1 aux températures suivantes :

15° environ, température ambiante lue sur le thermomètre plongeant dans l'étuve ;

100°, eau bouillante ;

200° environ, mercure chauffé, on réglait l'adduction du gaz de façon que cette température lue sur le thermomètre se maintienne constante ;

360°, mercure à l'ébullition ;

440°, soufre à l'ébullition.

On peut, avec les résultats obtenus, construire la courbe de variation de R_1 en fonction de la température. Cette courbe construite, la seule connaissance de la valeur de R_1 permet de savoir la température du fil de l'expérience.

Pour avoir les températures supérieures à 440° il était nécessaire de faire une extrapolation. M. Benoît [1] a déterminé, entre 0° et 860°, la variation de la résistance d'un fil métallique en fonction de la température ; il a montré que cette variation pouvait se représenter par une équation de la forme

$$R_t = R_0(1 + at + bt^2). \tag{1}$$

Or, les variations obtenues pour R_1 entre 15° et 440° diffèrent peu de celles que donnerait la formule (1) avec les coefficients trouvés par M. Benoît, du moins pour des fils de cuivre et d'argent. Je me suis donc cru autorisé à prendre, pour ces métaux, les valeurs que donnerait la

(1) BENOIT, *Thèse*, Paris, 1873.

formule de M. Benoît quand la température croît jusqu'à 900°.

A chacun des fils étudiés correspondait donc une courbe de variation de R_1 en fonction de t, courbe permettant, pour chacun d'eux, la détermination de la température correspondant à la valeur trouvée pour R_1.

a. Étalonnage des fils de cuivre. — Les fils de cuivre étudiés avaient une longueur de 50^{cm} et $0^{mm},27$ de diamètre. On a trouvé pour R_1 les valeurs suivantes :

Température.	Valeurs de R_1.
22°	1835
100	2340
200	2992
360	4082
440	4628

L'emploi de la formule d'extrapolation, en partant des résultats de M. Benoît, donne :

Température.	Valeurs de R_1.
500°	5052
600	5800
700	6555
800	7310
900	8090

Il y a sur la longueur du fil une incertitude d'environ 1^{mm} à chaque extrémité, d'où une erreur relative de $\frac{1}{250}$. Il y a donc, dans la détermination de R_1, une erreur permise de plusieurs unités (une erreur de cinq unités dans la lecture donne pour R_1 une approximation supérieure à $\frac{1}{400}$). L'influence des extrémités se traduira par une erreur sur la température inférieure à $\frac{1}{400}$. Cette approximation est largement suffisante, si l'on pense que l'approximation obtenue sur les courants n'est pas supérieure à $\frac{1}{40}$.

b. Étalonnage du fil de fer. — Les fils étudiés étaient des fils de clavecin ; leur longueur était prise égale à 25^{cm}, leur diamètre était $0^{mm},37$.

On a trouvé pour R_1 les valeurs suivantes :

Température.	Valeurs de R_1.
15°	380
100	630
205	995
360	1595
440	1975

Comme pour les fils de cuivre, l'erreur à chaque extrémité du fil peut être de 1^{mm}, d'où une approximation de $\frac{1}{125}$, ce qui permet dans les lectures de R_1 une erreur absolue de quelques unités et ce qui produit sur la température une erreur relative de $\frac{1}{250}$; la température ne sera donc connue qu'à quelques degrés près.

c. *Étalonnage des fils d'argent.* — Les fils étudiés avaient une longueur de 25^{cm} et un diamètre de $0^{mm},3$.

Les valeurs trouvées pour R_1 ont été :

Température.	Valeurs de R_1.
18°	855
100	1120
215	1495
360	2015
440	2305

Les valeurs extrapolées pour les températures supérieures sont :

Température.	Valeurs de R_1.
500°	2520
600	2910
700	3295
800	3685
900	4080

L'erreur relative, par suite de l'incertitude sur la longueur du fil, est de l'ordre de $\frac{1}{125}$ qui donne dans la lecture une latitude d'erreur de plus de 16 unités et produit sur la température une erreur de quelques degrés.

Les mêmes tentatives, faites avec des fils de nickel, ont donné de très mauvais résultats ; il se produisait dans la résistance d'un fil à l'autre, quoique provenant de la même bobine, des variations parfois considérables qui ôtaient aux expériences toute signification précise. Une évaluation approximative de la température d'après le courant qui passe dans le fil, après un étalonnage préliminaire, permet cependant d'affirmer que, dans ce cas, les phénomènes présentent la même allure générale que dans le cas du cuivre, du fer et de l'argent.

III. — Étude des charges positives.

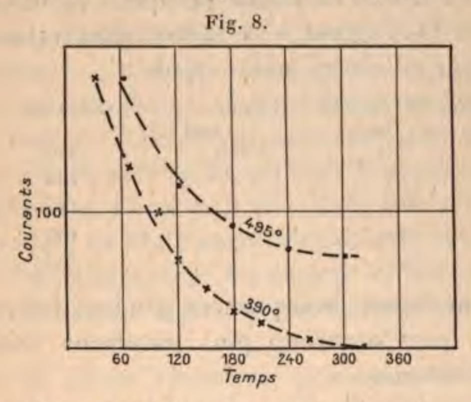
1. *Fatigue du fil.* — Quand on chauffe un fil, aux températures relativement basses, il n'émet que des charges positives : cette émission, pour la sensibilité de l'électromètre employé, apparaissait d'une façon très nette de 250° à 300°. A des températures inférieures à celles-là, on voit l'aiguille de l'électromètre dévier d'abord assez rapidement, puis ralentir et se fixer, indiquant ainsi que le fil a émis des charges rapidement limitées et qu'il éprouve une fatigue.

Cette fatigue se manifeste d'ailleurs à toute température. Par exemple, avec un fil de cuivre, à une température de 390°, on a trouvé pour les charges positives les valeurs suivantes :

Temps au bout duquel on fait la lecture.	Champ.	Courants (unités arbitraires).
sec 30	volts +440	200
70	»	135
100	»	100
120	»	65
150	»	45
180	»	30
210	»	22
260	»	11
320	»	5

Au bout de 5 minutes de chauffe le courant est tombé à $\frac{1}{40}$ de sa valeur. Dans cette expérience la sensibilité de l'électromètre avait été réduite par interposition du condensateur. Les charges négatives émises à cette température pour la même sensibilité étaient presque nulles, en tout cas ne pouvaient pas permettre des mesures. On remarquera que la courbe qui représente la variation du courant en fonction du temps se rapproche asymptotiquement de l'axe des temps. Si la température est plus

Fig. 8.



élevée, la fatigue du fil, très rapide dans les premières secondes, semble ensuite être plus lente et le courant tend vers une valeur limite.

Par exemple, à la température de 495°, un fil de cuivre identique au précédent a donné :

Temps de chauffe.	Champ.	Courants.
sec 60	volts +440	200
120	»	120
180	»	91
240	»	76
300	»	70

Il en est de même avec un fil de fer. Par exemple, à la température de 420°, un fil de fer a donné les charges suivantes :

Temps de chauffe.	Champ.	Courants.
sec	volts	
60	+440	200
120	»	140
180	»	100
240	»	80
300	»	65

On voit que la fatigue est moins rapide avec un fil de fer qu'avec un fil de cuivre, puisqu'au bout de 3 minutes de chauffe le courant tombe à la moitié de sa valeur, tandis qu'avec le cuivre il est tombé presque à $\frac{1}{10}$ de sa valeur.

Avec un fil d'argent à la même température, 420°, cette fatigue est encore moins rapide :

Temps de chauffe.	Champ.	Courants.
sec	volts	
60	+440	200
120	»	150
180	»	120
240	»	100
300	»	80

Le courant baisse brusquement pendant les premières secondes, puis beaucoup plus lentement pendant les minutes suivantes.

La fatigue semble donc d'autant plus rapide que le métal est plus oxydable ; il est naturel de se demander si cette fatigue ne tiendrait pas à la couche d'oxyde qui recouvre le métal ; en empêchant cette oxydation on doit arrêter la fatigue, et, en effet, on trouve qu'un fil de cuivre, chauffé dans le gaz carbonique, se fatigue beaucoup moins vite que quand il est chauffé à l'air.

A la même température de 330°, un fil chauffé dans le gaz carbonique donne :

Temps de chauffe.	Champ.	Courants.
sec	volts	
60	+440	200
120	»	190
180	»	180
240	»	150
300	»	100

Chauffé à l'air, un fil identique donne :

Temps de chauffe.	Champ.	Courants.
sec 60	volts +440	200
120	»	100
150	»	27
180	»	9
240	»	3
300	»	2

La fatigue est donc beaucoup plus rapide à l'air que dans le gaz carbonique. Elle est accélérée par l'oxydation de la surface.

L'émission des charges est particulièrement intense avec des surfaces fraîchement nettoyées; elle est beaucoup plus grande avec un fil qui a été lavé aux acides et à l'eau qu'avec un fil tel qu'il vient de la bobine.

Par exemple, un fil de cuivre ordinaire à une température de 300° donne, avec un champ de 450 volts, un courant initial de 40 unités, qui baisse rapidement à 20, puis à 0.

Un fil de cuivre identique, provenant de la même bobine, mais lavé à l'acide azotique et à l'eau distillée, donne, à la même température de 300°, un courant initial de 400 qui baisse d'ailleurs très rapidement pour devenir finalement 0.

La même expérience réussit tout aussi bien avec des métaux qui, comme l'argent, le fer ou le nickel, sont attaquables par l'acide azotique; le nettoyage de leur surface augmente l'émission d'une façon considérable.

Inversement, une altération de la surface produit une diminution considérable dans l'émission du fil, comme le montre l'expérience suivante :

Un fil d'argent, après quelques minutes de chauffe, donne à l'air un courant à peu près constant de 150 unités. On remplace l'air de l'appareil par de l'hydrogène sulfuré

et l'on porte le fil à la même température : le courant baisse rapidement et devient égal à 10 unités. On enlève l'hydrogène sulfuré et l'on fait entrer de l'air sec, on porte le fil à la température qu'il avait précédemment : le courant est insignifiant et est tombé à 2 unités. Ainsi donc, la formation à la surface du fil d'une gaine de sulfure d'argent a suffi pour enlever au fil toute son activité, de même que la formation d'une couche d'oxyde à la surface du fil diminuait cette activité et accélérait la fatigue.

Si l'altération de la surface est la cause de la fatigue du fil, il en résulte qu'on rendra à un fil l'activité qu'il a perdue en faisant disparaître l'altération superficielle.

L'expérience montre, en effet, qu'après avoir chauffé des fils de cuivre, de fer, de nickel ou d'argent jusqu'à disparition complète de leur activité, si on les décape au moyen d'un acide, on leur rend leur faculté initiale d'émettre des charges positives.

Le même effet régénérateur se produit en partie si l'on chauffe un fil déjà fatigué dans une atmosphère d'hydrogène, qui, réduisant l'oxyde formé, fait disparaître l'altération superficielle.

Enfin, une simple action mécanique, détachant la couche d'oxyde formée à la surface, rend au fil toute son activité. Avec des fils d'argent et même de platine, un passage à la filière fait disparaître la fatigue du fil.

Quand un fil, quelle que soit sa nature, chauffé à une certaine température, est porté à une température plus élevée, lorsqu'on revient à la température primitive, la fatigue est accentuée et le fil émet des charges beaucoup plus faibles que celles qu'il émettait avant qu'on augmentât sa température ; ce résultat, déjà énoncé par Richardson, dans le cas d'un fil de platine, lui faisait penser que l'émission des charges positives était due à une certaine substance, en dissolution dans le fil, qui s'échappe du métal quand on le chauffe, d'où la diminution de l'émission

avec le temps de chauffe et quand on revient d'une certaine température à une température inférieure. Ce résultat s'explique tout aussi bien en admettant que la fatigue est due à une altération de la surface; en augmentant la température on accentue l'altération de la surface, et quand on revient à une température inférieure, l'altération étant permanente, le fil est plus fatigué que si on l'avait toujours maintenu à la température initiale.

La réaction chimique, produite à la surface du fil, intervient donc dans le phénomène par l'altération superficielle qu'elle produit. Certains physiciens ont vu dans cette action l'unique cause de l'émission des charges positives, l'émission des charges cessant quand la couche d'oxyde formée empêche l'oxydation d'être plus profonde. Nous verrons plus loin que cette explication est tout à fait insuffisante. Les expériences qui précèdent amèneraient au contraire à penser que ce sont les fils le moins facilement oxydables, comme l'argent, qui émettent les charges en quantités les plus considérables, puisque leur surface s'altère moins facilement et que par suite ils se fatiguent moins vite.

En résumé, l'expérience montre que, comme pour le platine, avec des métaux tels que l'argent, le nickel, le fer et le cuivre, lorsqu'on chauffe un fil neuf, les charges positives émises diminuent assez rapidement et semblent tendre asymptotiquement vers une valeur limite, d'autant plus grande que la température d'expérience est plus élevée. En outre, la fatigue du fil est d'autant plus rapide que l'altération de la surface se produit plus facilement.

Nous allons voir que les charges ainsi émises sont en quantité limitée; la mise en évidence du courant de saturation ramènera la conductibilité momentanée du gaz à une simple ionisation.

2. *Courant de saturation.* — Ce que nous avons dit précédemment nous montre que les résultats deviendront

comparables, pour un même fil, si l'on opère à une température suffisamment élevée et si l'on ne fait les mesures qu'après que le courant a atteint à peu près la valeur limite vers laquelle il semble tendre. Il faut que les opérations soient assez rapides, que le fil ne soit chauffé que le temps nécessaire aux lectures et que le gaz soit remplacé après chaque opération pour qu'il n'y ait pas échauffement de l'appareil et volatilisation de paraffine. Aux températures relativement basses, la fatigue est trop rapide pour qu'un même fil puisse servir pour des mesures avec des champs différents et donner des résultats comparables. J'ai pu cependant mettre même à ces températures le courant de saturation en évidence en prenant un fil neuf pour chaque lecture et en faisant la mesure après le même nombre de secondes de chauffe; les fils étaient pris identiques entre eux et décapés avant chaque opération : les résultats pour un même champ sont à peu près concordants et la mise en évidence du courant de saturation se fait très nettement.

Cependant, il est plus simple d'opérer aux températures élevées; il est alors nécessaire de réduire, par interposition du condensateur, la sensibilité de l'électromètre. Par exemple, avec un fil de cuivre, alors que les charges négatives sont à peu près nulles, on trouve à 470° C., pour les charges positives, les valeurs suivantes :

Champ.	Courants.
volts	
+440	114
+352	115
+264	107
+176	79
+ 88	49
+ 44	20
+ 22	7
+ 10	2
0	légère charge positive.

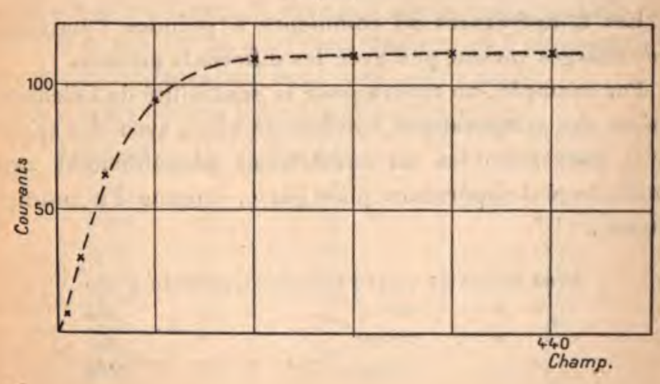
La difficulté avec les autres métaux est moins grande qu'avec le cuivre, car ces métaux se fatiguent moins vite ; en opérant assez rapidement et en faisant passer le courant seulement pendant le temps nécessaire pour faire la lecture, les résultats restent concordants.

Par exemple, un fil de clavecin, à une température de 360°, alors que l'électromètre n'accuse aucune charge négative, donne les charges positives suivantes :

Champ.	Courants.
volts	
+440	114
+352	112
+352	114
+264	114
+176	111
+ 88	93
+ 44	64
+ 22	30
+ 10	8
+ 10	8,3
+ 4	1
+352	111
+440	0

Résultats consignés par la courbe suivante :

Fig. 9.



Avec un fil d'argent on obtient des résultats analogues :

Champ.	Courants.
volts	
+440	135
+352	135
+264	130
+176	106
+ 88	80
+ 44	50
+ 22	25
+ 12	12
+ 6	2
−352	0

La conductibilité produite par les métaux chauds ne peut être due qu'à la formation d'une quantité limitée de charges électriques bien déterminée pour chaque température. Nous allons voir comment varie cette charge quand la température augmente.

3. *Variation du courant de saturation avec la température.* — Si l'on augmente progressivement la température d'un fil, il arrive un moment où il y a émission de faibles charges qui produisent une déviation limitée du spot. Avec des fils qui ont été lavés aux acides cette apparition a lieu à température plus basse qu'avec des fils tels qu'ils viennent de la bobine.

Les températures où commence à poindre l'émission des charges varient peu avec les différents métaux.

Par exemple, on trouve pour la sensibilité de l'électromètre des températures voisines de 250°; avec des appareils plus sensibles on constaterait probablement une émission à température plus basse, comme l'a montré Strütt :

Avec les fils de	cuivre	émission très nette à	250°
»	fer	»	230
»	nickel	»	260
»	argent	»	300

A mesure que la température augmente la déviation du spot augmente aussi ; il arrive un moment où la déviation continue indique une émission prolongée des charges.

Pour voir l'influence de la température sur l'émission des charges, on porte le fil à une température convenable, on mesure plusieurs fois les charges émises à cette température ; les valeurs successives qu'on trouve tendent vers une limite qu'on prend comme valeur du courant de saturation à la température de l'expérience.

On a par exemple trouvé avec des fils de cuivre :

Résistance.	Température.	Courants.
3660	300°	2
4028	355	7
4320	398	28
4400	415	50
4460	420	64
4625	440	100
4750	460	165

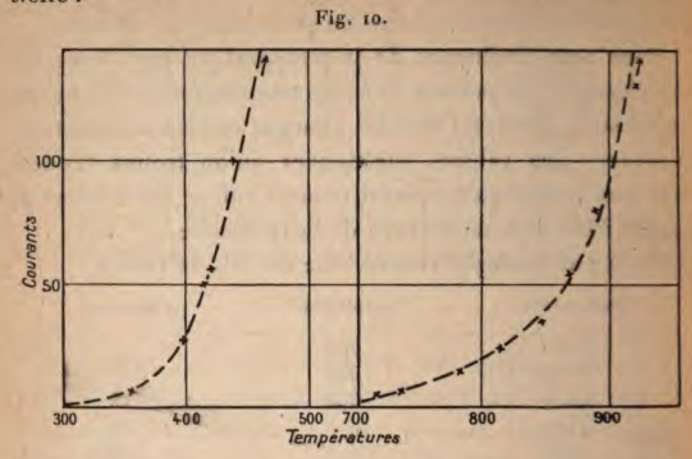
On voit que l'augmentation a lieu suivant une forme exponentielle. Elster et Geitel ont trouvé que, dans le cas du platine chauffé à l'air, l'émission des charges passait par un maximum et qu'elle décroissait ensuite. Il était donc nécessaire de voir s'il se produisait un phénomène analogue pour le cuivre et par conséquent d'opérer à température plus élevée. Il devenait alors indispensable de réduire la sensibilité de l'électromètre et d'employer le deuxième condensateur dont nous avons parlé.

On a alors obtenu les valeurs suivantes :

Résistance.	Température.	Courants.
6680	715°	5
6825	735	7
7190	782	15
7450	815	25
7630	845	39
7830	870	56
8000	890	75
8220	920	130

La variation a encore lieu suivant une forme exponentielle :

Fig. 10.



Avec les autres métaux l'allure est la même ; par exemple, avec le fer on obtient :

Résistance.	Température.	Courant.
1120	240°	1
1200	260	3
1315	290	21
1440	320	57
1560	350	110

L'insuffisance de courant des cinq accumulateurs de chauffe ne m'a pas permis d'opérer aux températures plus élevées avec des fils de fer, mais cette opération a pu être faite avec des fils d'argent; elle a donné des résultats tout à fait analogues à ceux qu'avait donnés le cuivre :

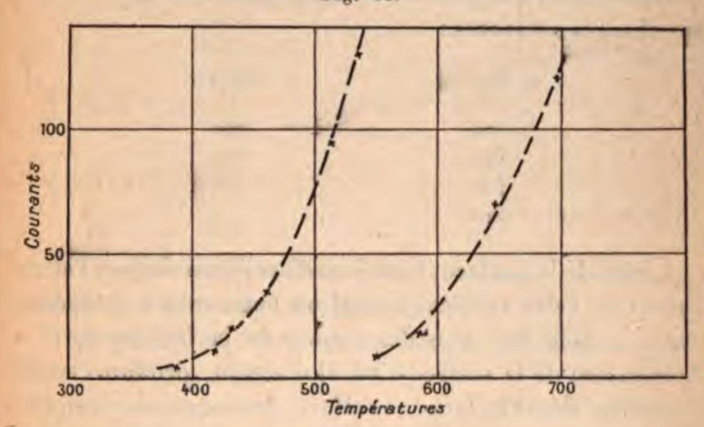
Résistance.	Température.	Courant.
2125	390°	6,5
2215	418	13
2270	433	20
2370	460	35
2565	513	93
2630	531	135

Et aux températures plus élevées :

Résistance.	Température.	Courant.
2715	550°	9
2850	585	18
3080	647	70
3275	695	120
3655	770	200

On voit que la variation est de même forme que les précédentes. Les résultats sont résumés par les courbes.

Fig. 11.



IV. — Comparaison des charges négatives aux charges positives.

L'émission des charges négatives ne se produit que bien après celle des charges positives. Elle présente les mêmes caractères.

Comme cette dernière elle ne se présente pas nettement : si l'on chauffe un fil neuf vers une température de 400°, l'électromètre indique une émission de charges négatives, mais cette émission est presque immédiatement limitée et ne se reproduit plus avec un fil qui a été chauffé à cette température.

L'apparition de cette émission négative se produit plus tôt avec les métaux non oxydables comme l'argent qu'avec ceux qui s'oxydent facilement comme le cuivre : c'est ainsi qu'un fil d'argent chauffé à une température voisine de 400° émet une quantité d'électricité supérieure à celle que produit un fil de cuivre à une température voisine de 540°, quantité d'électricité d'ailleurs rapidement limitée.

Comme dans le cas des charges positives, les fils éprouvent une fatigue pour l'émission des charges négatives.

Ainsi un fil d'argent à une température de 450° donne les charges suivantes :

Au bout de :	Courant.
60 sec	120
120	60
150	20
210	7

L'état de la surface intervient dans l'émission, et l'altération de cette surface, quand on augmente la température, semble être une des causes de la fatigue du fil : l'altération de la surface d'un fil d'argent, produite en le chauffant dans l'hydrogène sulfuré, provoque une diminution notable des charges négatives émises à l'air, mais pas aussi considérable que celle que nous avons vue pour les charges positives.

Le nettoyage de la surface du fil par un acide qui l'attaque provoque une augmentation très notable des charges négatives, comme pour les charges positives.

Le passage d'un fil d'une température inférieure à une température supérieure accélère la fatigue quand il revient ensuite à la température inférieure.

En résumé, l'altération de la surface paraît s'opposer à l'apparition dans le gaz des charges négatives ; c'est probablement pour cette raison qu'avec les métaux oxydables

comme le cuivre, l'émission des charges négatives n'est pas aussi intense qu'avec les métaux non oxydables comme l'argent.

Si l'on augmente la température de l'expérience, les charges émises semblent tendre vers une valeur limite, après avoir diminué rapidement.

Aux températures élevées, quand le courant a à peu près atteint sa valeur limite, on peut facilement mettre en évidence le courant de saturation.

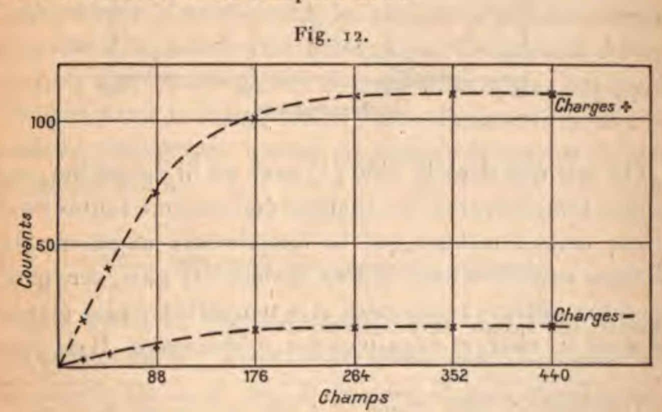
Exemple : fil d'argent à une température de 520° C.

Champ. volts	Courant.
—440	16
—352	16
—264	15
—176	15
— 88	8,7
— 44	5
— 22	2
— 12	1
+440	110

A la même température, pour les charges positives, la valeur du courant de saturation est 110.

Les courbes représentent les charges positives et négatives extraites à cette température :

Fig. 12.

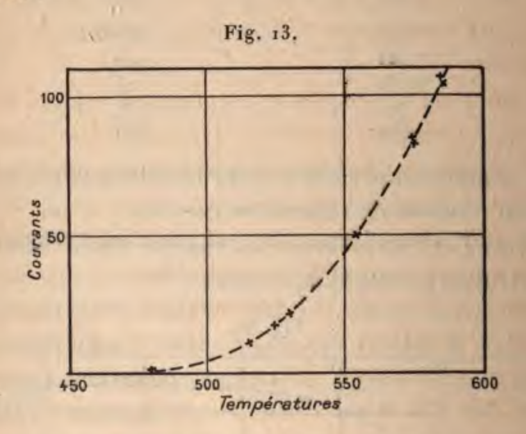


La valeur de ce courant de saturation augmente avec la température; il semble que ce soit encore suivant une loi exponentielle. On a trouvé par exemple avec un fil d'argent :

Température.	Courant.
480°	faible courant
515	12
525	18
530	22
555	50
576	83
587	108

La courbe représente les variations pour les charges négatives :

Fig. 13.



On sait que dans le vide ([1]) avec un fil de platine, aux basses températures, les charges émises sont toutes positives; mais, à mesure que la température augmente, les charges négatives augmentent également; puis, vers 900°, les deux charges sont égales et, à température plus élevée, ce sont les charges négatives qui prédominent. Il est donc

([1]) RICHARDSON, *Phil. Trans.*, A, t. CCI, 1903, p. 497.

intéressant de voir si, à la pression ordinaire et dans l'air aux températures élevées, les charges négatives deviennent supérieures aux charges positives avec les différents métaux employés.

Quelle que soit la température de l'opération, jusqu'à rupture du fil, la charge positive a toujours été supérieure à la charge négative, mais la différence est beaucoup plus accentuée pour des fils de cuivre que pour des fils d'argent :

Ainsi avec un fil d'argent, à une température voisine de 850°, avec un champ de 88 volts, si le champ est positif le courant est 100, s'il est négatif il n'est plus que de 15 unités; le fil d'ailleurs ne tarde pas à casser.

Avec un fil de nickel, à température très élevée, le courant négatif correspond à 10 unités, le courant positif à plus de 500.

Avec un fil de cuivre, à une température voisine de 900°, alors que les charges positives dépassent 400 unités, les charges négatives ne donnent que 2 unités pour la même sensibilité réduite de l'électromètre.

La prépondérance des charges positives s'affirme donc même aux températures les plus élevées.

En résumé, il existe entre les charges positives et négatives une dissymétrie très nette; cette dissymétrie amène à penser que l'émission des charges positives et négatives n'est pas due à la même cause. Nous allons voir cette dissymétrie s'accentuer quand on change la nature du gaz qui entoure le fil.

V. — Influence des réactions chimiques.

Nous avons vu que l'oxydation d'un métal produisait une fatigue du fil; on pourrait croire que l'émission est due à l'oxydation et que la couche d'oxyde formée, en arrêtant l'oxydation, donne au fil cette apparence de

fatigue. Nous avons vu que Stanton et, plus récemment, Campetti, attribuent à cette oxydation du cuivre l'augmentation des charges positives qu'on trouve dans l'air chauffé vers 250° C.

Pour mettre en évidence le rôle de cette oxydation dans le phénomène, nous avons deux moyens : la supprimer et l'accélérer, et voir les différences présentées avec les cas de l'air.

Pour supprimer l'oxydation on a chauffé les métaux dans le gaz carbonique, pour l'accélérer on les a chauffés dans l'oxygène.

1. *Métaux chauffés dans* CO^2. — Un fil de cuivre, chauffé progressivement dans du gaz carbonique, donne une émission nette de charges positives vers 250°; il ne porte à ce moment aucune trace d'oxydation et l'on ne peut pas, à cette température, faire intervenir la dissociation de CO^2 pour expliquer la présence des charges positives. Les charges positives émises ne sont donc pas uniquement dues à l'oxydation du métal.

A une température de 300°, un fil de cuivre chauffé dans l'air et un fil chauffé dans le gaz carbonique donnent à peu près la même charge initiale de 200 unités; mais, alors que cette charge baisse rapidement pour le fil chauffé à l'air, elle diminue beaucoup moins vite pour le fil chauffé dans CO^2, qui ne porte d'ailleurs pas de trace d'oxydation : ainsi donc, non seulement l'oxydation du fil n'augmente pas de façon sensible l'émission des charges positives, mais encore, par suite de l'altération superficielle qu'elle produit, elle s'oppose à cette émission.

L'émission est donc dans ce cas indépendante de l'oxydation; elle présente d'ailleurs les mêmes caractères que dans le cas de l'air. Le courant de saturation est particulièrement facile à mettre en évidence, le fil ne se fatiguant pas aussi vite qu'à l'air.

Par exemple, à 290°, on a les valeurs suivantes :

Champ.	Courant.
+440	100
+352	100
+264	100
+176	100
+ 88	66
+ 44	42
+ 22	20
+ 10	9

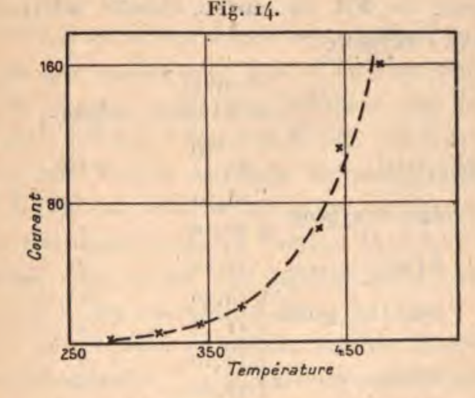
A cette température-là, dans l'air, il eût été impossible d'avoir deux mesures successives comparables, étant donnée la rapidité de fatigue du fil.

Le courant de saturation en fonction de la température varie suivant une loi analogue à celle du cas de l'air.

On a trouvé :

Température.	Courant.
280°	1
315	5
345	10
375	22
430	66
445	110
475	160

Fig. 14.



résultats représentés par une courbe analogue à celle qu'on a trouvée pour l'air.

Quand un fil est chauffé dans le gaz carbonique à température élevée après avoir été chauffé à l'air, les charges positives sont diminuées par suite de l'état d'altération dans lequel se trouve la surface et elles sont alors plus faibles que dans l'air avec le même fil.

Par exemple, un fil a donné :

	Courant de chauffe.	Champ.	Charges émises.
Chauffé à l'air.........	amp 10,30	+440	60
	10,70	»	135
» dans CO^2......	10,80	»	57
	11	»	140
» à l'air.........	10,50	»	80
	11	»	160

En résumé, une suppression de l'oxydation n'arrête pas l'émission des charges positives.

2. *Métaux chauffés dans l'oxygène.* — Si l'oxydation intervient dans le phénomène, en chauffant le métal dans de l'oxygène, on devra avoir une augmentation des charges émises. C'est l'inverse qui a lieu.

Exemple. — Fil de cuivre chauffé alternativement dans l'air et l'oxygène :

	Courant de chauffe.	Champ.	Charges émises.
Chauffé à l'air.........	amp 10	+440	66
» dans l'oxygêne.	10,20	»	10
	10,50	»	40
» à l'air.........	10,40	»	80
» dans l'oxygène.	10,40	»	40
	11	»	135
» à l'air.........	10,10	»	40
	10,60	»	120

De même si l'on commence par l'oxygène :

	Courant de chauffe.	Champ.	Charges émises.
	amp		
Chauffé dans l'oxygène.	10,10	+440	12
	11	»	135
» à l'air.........	10,30	»	60
	10,70	»	135
» dans l'oxygène.	10,80	»	80
	11,30	»	160

On voit donc que l'oxydation du fil intervient moins que la présence même du gaz oxygène, qui se traduit par une diminution de l'émission.

Cette diminution se manifeste d'ailleurs avec les métaux non oxydables tels que l'argent :

	Courant de chauffe.	Champ.	Charges émises.
	amp		
Chauffé à l'air.........	10	+440	150
» dans l'oxygène.	10	»	15

Avec un autre fil :

Chauffé dans l'oxygène.	10,60	+440	100
» à l'air.........	10,50	»	250

Le nickel et le fer ont donné des résultats analogues. Il résulte de ces expériences que, si l'action chimique du métal sur le gaz exerce une influence sur les charges émises, cette influence doit être faible, par rapport à celle qu'exerce une simple variation de température sur le système formé par le fil et par le gaz environnant. Ce ne peut être que dans les cas où l'action chimique est particulièrement vive, qu'on peut espérer avoir une augmentation sensible des charges émises.

3. *Cas où l'action chimique semble intervenir.* — O.-W. Richardson [1] a signalé un cas où cette action

(1) RICHARDSON, *Phil. Mag.*, t. IX, 1905, p. 407.

chimique intervient très nettement dans l'émission des charges positives.

Voici son expérience et les résultats obtenus : un fil de platine neuf, décapé à l'acide azotique et chauffé au bunsen donne, quand il est porté dans un bon vide à la température de 680°, une perte de 312 unités; après l'avoir maintenu pendant 52 minutes à cette température, la perte tombe à 7,5 unités; si l'on abaisse la température à 610° cette perte devient 1,3. On introduit alors de la vapeur de phosphore : à la température ordinaire on trouve une perte de 2175 unités. Si l'on chauffe à 200° la perte devient 16900 unités, mais le fil casse aussitôt. Cette augmentation considérable des charges positives émises ne peut guère s'expliquer que par un bouleversement moléculaire dû à une action chimique très vive.

Dans le cas d'un fil d'argent chauffé dans l'hydrogène sulfuré, le phénomène, quoique beaucoup moins net, présente une certaine analogie avec le cas signalé par Richardson.

Le fil est chauffé dans l'air :

Courant de chauffe.	Champ.	Charges émises.
amp 8,60	+440	7,5
8,70	»	18
9,40	»	160

Le même fil dans l'hydrogène sulfuré :

Courant de chauffe.	Champ.	Charges émises.
amp 8,80	+440	20
»	»	12
»	»	6,5
9,30	»	20
»	»	16
»	»	11
9,50	»	22
»	»	15
»	»	11

La fatigue est donc très rapide par suite de l'altération de surface; elle persiste si l'on rechauffe le même fil à l'air :

Courant de chauffe.	Champ.	Charges émises.
amp 9,20	+440	1
9,40	»	2,8
9,65	»	4

Presque tout l'effet dû à l'augmentation de température a disparu. Le même fil dans l'hydrogène sulfuré :

Courant de chauffe.	Champ.	Charges émises.
amp 8,80	+440	10
8,90	»	25
9	»	30
»	»	33
»	»	40

Le phénomène est donc plus intense que dans l'air; à partir de ce moment le fil, au lieu d'éprouver une fatigue, présente au contraire une augmentation de l'émission; cette émission semble donc avoir une autre cause qu'au début.

En renouvelant H^2S :

Courant de chauffe.	Champ.	Charges émises.
amp 8,40	+440	26
8,40	»	32
9	»	135
9	»	155

l'augmentation devient alors considérable et le fil casse. Il semble que l'action chimique se précipite à la fin : c'est d'ailleurs à la fin que le fil se recouvre de paillettes noires de sulfure d'argent.

L'expérience a toujours donné les mêmes résultats : au début l'émission dans l'hydrogène sulfuré est moins vive

que dans l'air, la formation de sulfure faisant disparaître à peu près complètement les charges émises dans l'air; puis, la réaction se poursuivant, l'émission des charges positives augmente; à la fin de la réaction cette augmentation est assez considérable pour que l'émission se produise même à la température ordinaire, le fil ne tardant d'ailleurs pas à casser. Quant aux charges négatives, l'émission n'est pas augmentée à mesure que l'attaque du fil s'accélère.

En résumé, il semble bien que l'action chimique intervienne, mais il est impossible d'obtenir au moyen des métaux chauffés des renseignements sur son influence, car à l'action chimique se superpose un effet beaucoup plus important, uniquement dû à l'augmentation de la température et au contact métal-gaz. Si l'on veut étudier l'influence des réactions chimiques sur l'ionisation, à partir des métaux chauffés, on se trouve dans des conditions aussi peu favorables que si l'on voulait faire cette étude à partir des gaz récemment préparés ; dans ce dernier cas, aux charges dues à l'action chimique viennent s'ajouter celles que produit le barbotage; dans le premier cas, c'est l'augmentation de température qui vient augmenter les charges qu'a pu produire la réaction chimique.

VI. — Nature des ions. Mobilité.

1. L'existence d'un courant de saturation ramène la conductibilité, communiquée aux gaz par les métaux chauffés, à une ionisation ordinaire, c'est-à-dire à l'apparition dans le gaz de centres électriques; ces ions, se déplaçant dans le champ électrique, créent un courant entre les armatures du condensateur; comme leur production est limitée, ce courant n'augmente pas indéfiniment avec la différence de potentiel aux armatures.

La vitesse avec laquelle ces centres se déplacent dans le champ électrique est finie et n'est pas la même dans tous

les cas, d'où la notion de mobilité des ions; la mobilité étant la vitesse acquise par le centre dans un champ unité (un champ de 1 volt par centimètre).

Les mobilités des ions, dans les divers cas connus, les font ranger en deux catégories : les ions ordinaires et les gros ions.

Les ions ordinaires, par exemple, ceux produits par les rayons X, les rayons de Becquerel, ont une mobilité de l'ordre de 1^{cm} par seconde dans un champ de 1 volt par centimètre.

Les gros ions ont une mobilité inférieure à $\frac{1}{30}$ de millimètre dans un champ de 1 volt par centimètre; on les rencontre, par exemple, dans les gaz de l'électrolyse [1], dans l'émanation du phosphore, les gaz récemment préparés [2], les gaz de la flamme [3], etc.

On n'a pas trouvé, entre ces deux catégories, des ions de mobilité intermédiaire. M. E. Bloch [4] a montré que les ions des gaz issus de la flamme, pour lesquels Mac Clelland avait trouvé des valeurs variant entre $2^{mm},3$ et $0^{mm},4$, se rangent dans la catégorie des gros ions, quand on a soin de les ramener à la température ordinaire.

Les expériences de Child [5] et celles de Rutherford [6] montrent que la mobilité des ions émis par le platine incandescent est de l'ordre de 1^{cm} à 2^{cm} dans un champ de 1 volt par centimètre. La mobilité était, soit mesurée par la méthode du champ alternatif [7], soit déduite de la chute de potentiel [8] entre une lame de platine incan-

---

(1) TOWNSEND, *Philos. Mag.*, t. XLV, 1898, p. 125.

(2) E. BLOCH, *Thèse*, Paris, 1904.

(3) E. BLOCH, *Bulletin des séances de la Société française de Phys.*, 1905, p. 456.

(4) E. BLOCH, *loc. cit.*

(5) CHILD, *Physical Review*, t. XIV, 1902, p. 221-265.

(6) RUTHERFORD, *Physical Review*, t. XIII, 1901, p. 321.

(7) LANGEVIN, *Thèse*, 1902.

(8) RUTHERFORD, *Physical Review*, t. XIII, 1901.

descente et une deuxième lame parallèle. Les mobilités obtenues étaient donc celles qu'avaient les ions au moment de leur production, c'est-à-dire à température élevée. Il m'a paru intéressant d'essayer, pour les centres électriques produits par les métaux chauffés, un travail analogue à celui de M. E. Bloch pour les gaz issus de la flamme et de rechercher quelle est la mobilité des charges émises, quand les gaz sont ramenés à la température ordinaire.

2. *Disposition expérimentale.* — La méthode employée est la méthode des courants gazeux; le gaz étudié passe dans un condensateur cylindrique entre les armatures duquel on établit une différence de potentiel. Il est évident que le champ nécessaire pour extraire tous les ions qui sont dans le gaz, et par suite pour obtenir le courant de saturation, devra être d'autant plus grand que la mobilité des ions sera petite et le débit du gaz plus rapide. Il dépendra également de la longueur du condensateur et de l'intervalle qui sépare ses armatures.

La théorie [1] montre que la différence de potentiel, nécessaire pour obtenir le courant de saturation, est donnée par la relation

$$V = \frac{U \operatorname{Log} \frac{b}{a}}{2\pi l K}; \tag{1}$$

V différence de potentiel exprimée en volts, U débit du gaz exprimé en centimètres cubes, b rayon de l'armature extérieure, a et l rayon et longueur de l'armature interne en centimètres, K mobilité des ions en centimètres-seconde.

La théorie suppose le champ uniforme et la mobilité des ions bien définie; dans ces conditions la courbe de saturation présente un coude très net; quand les mobilités sont variées, l'angle du coude s'émousse et est remplacé par un raccord à courbure plus ou moins grande. On

[1] E. Bloch, *Ann. Ch. Phys.*, t. IV, 1905, p. 47.

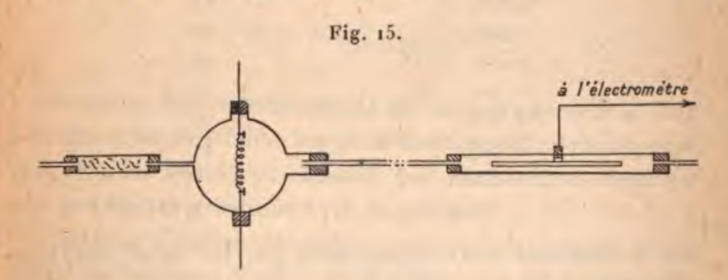
peut encore cependant à partir de la formule (1) obtenir la valeur d'une mobilité moyenne.

La mesure des mobilités moyennes revient donc à la détermination de la courbe de saturation.

L'appareil était disposé de la façon suivante :

L'air provenant d'un récipient à air comprimé passe dans un détendeur; un régulateur de pression permet d'obtenir un débit constant. Ce débit est mesuré au moyen d'un compteur à gaz ordinaire. A sa sortie du compteur l'air traverse un tube rempli de coton qui a pour but d'arrêter les poussières ou les ions que le gaz pourrait contenir; il vient ensuite dans un récipient où le fil étudié est chauffé au moyen d'un courant électrique. Le récipient dans lequel le fil était chauffé avait plus de 1^l de capacité; il était séparé du condensateur par un tube de verre de 50^{cm} de longueur environ et de 1^{cm} de diamètre; le fil n'était chauffé que pendant le temps nécessaire aux lectures et remplacé après chaque opération; étant donnée la vitesse du courant d'air, le gaz arrivait dans le condensateur à une température qui devait être voisine de la température ordinaire; en tout cas, à la sortie du tube à mobilité un thermomètre n'indiquait aucune variation sensible de température.

Fig. 15.



L'armature extérieure du condensateur cylindrique avait $2^{cm},8$ de diamètre, l'armature intérieure $35^{cm},5$ de long et $0^{cm},8$ de diamètre. Cette dernière armature était

reliée à une des paires de quadrants d'un électromètre Curie, disposé comme nous l'avons déjà vu. L'armature externe était reliée à l'un des pôles d'une batterie d'accumulateurs, dont l'autre pôle était au sol; il existait donc une différence de potentiel, variable à volonté, entre les deux armatures. Le tube à mobilité, parfaitement isolé à la paraffine, était protégé électrostatiquement, ainsi que l'électromètre et le tube de connexion.

3. Les résultats obtenus dépendent naturellement de la vitesse du courant gazeux.

Par exemple, pour un débit de 112^{cm^3} par seconde, on a trouvé pour les charges positives :

Champ.	Courant.
+375	73
+280	73
+185	71
+ 90	62
+ 45	52
+ 22	31
+ 11	18
0	0

Pour un débit de 42^{cm^3} par seconde, on n'a plus que :

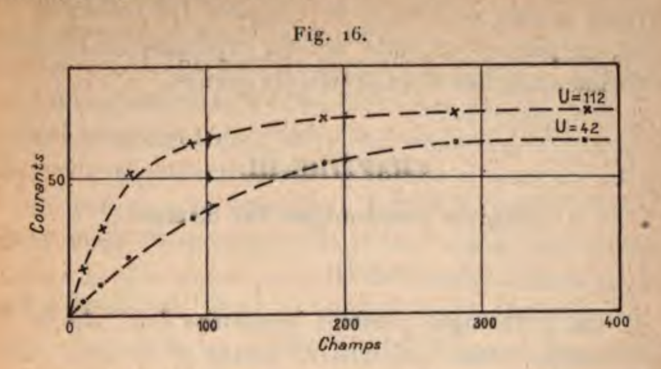
Champ.	Courant.
+375	63
+280	63
+185	55
+ 90	35
+ 45	20
+ 22	11
+ 11	5
0	0

Les résultats sont représentés par les deux courbes (*fig.* 16).

Quand la vitesse du gaz diminue on voit que le coude devient moins net; donc, comme dans le cas des gaz issus de la flamme, il doit exister des ions dont la mobilité est

d'autant plus faible qu'ils mettent plus de temps pour arriver jusqu'au condensateur.

Fig. 16.



L'emploi de la formule théorique donne comme valeur de ces mobilités :

Pour U = 112...... K = 0^{mm},096 seconde-volt-cm
Pour U = 42...... K = 0^{mm},017 seconde-volt-cm

On voit que ces mobilités sont de l'ordre de celles de gros ions.

Les ions négatifs présentent un courant de saturation moins intense que les ions positifs, mais ils donnent des résultats analogues, quoique moins bien définis.

VII. — Conclusion.

Il résulte des expériences de ce Chapitre que, dans l'air à la pression ordinaire, les phénomènes ont une allure qui rappelle les résultats obtenus par Richardson dans les gaz aux basses pressions avec le platine.

Quoique l'action chimique produite à la surface du métal intervienne dans le phénomène, on ne peut expliquer par cette intervention les résultats obtenus. On a en outre l'impression que le phénomène est surtout superficiel; il est naturel de penser à la couche double élec-

trique qui doit exister à la surface de séparation du métal et du gaz.

Nous allons voir dans le Chapitre III comment on peut, en partant de cette notion, expliquer les résultats expérimentaux des deux premières Parties.

CHAPITRE III.

Théorie électronique des métaux.

I.

1. On a distingué pendant longtemps deux classes de conducteurs : ceux qui laissent passer le courant, sans aucune modification moléculaire apparente, comme les métaux; ceux pour lesquels ce passage est accompagné d'une décomposition chimique, comme les électrolytes.

Dans ce dernier cas, la théorie d'Arrhénius explique toutes les particularités de la conductibilité; il y a, dans l'électrolyte, un équilibre entre les molécules neutres et des centres chargés, les uns positivement, les autres négativement; ces centres sont invariablement liés aux molécules du sel en solution, les positifs à l'atome métallique, les négatifs au radical.

L'étude de la conductibilité des gaz issus de la flamme amena Giese à l'hypothèse des centres analogues chargés électriquement et provenant d'une dissociation moléculaire du gaz. L'étude des rayons cathodiques, celle de la conductibilité des gaz sous l'action des rayons X et des substances radioactives, vinrent donner corps à cette hypothèse, qui constitue ce qu'on appelle l'*ionisation des gaz*.

Mais alors que, dans l'électrolyse, les ions ont tous une individualité et que leur nature dépend essentiellement du milieu dans lequel ils se trouvent, dans la conductibilité des gaz, les ions perdent toute individualité.

Quelle que soit la nature du gaz où se produit la conductibilité, quelle qu'en soit l'origine, que les centres négatifs soient ceux qui constituent les rayons cathodiques, qu'ils soient dus aux rayons Röntgen, aux substances radioactives, à la lumière ultra-violette, aux conducteurs incandescents, on trouve toujours que le rapport de leur charge électrique à leur masse a la même valeur. Leur charge est la même que celle de l'atome d'hydrogène dans l'électrolyse, mais leur masse est environ 1000 fois plus petite que celle de l'atome électrolytique.

La mesure du rapport de la charge électrique à la masse faite pour les centres positifs a donné des valeurs beaucoup plus faibles que pour les centres négatifs : ce qui fait supposer que ces centres positifs ont des masses beaucoup plus grandes.

L'apparition des mêmes centres négatifs dans tous les phénomènes de conductibilité, le fait que leur charge et leur masse sont invariables, de quelque substance qu'ils proviennent et de quelque manière qu'on les ait produits, amènent à penser que ces corpuscules pénètrent toute matière et même qu'ils en forment un élément essentiel.

Il est donc naturel d'admettre que ces corpuscules négatifs ou électrons se trouvent dans les métaux et que c'est à eux qu'est due la conductibilité métallique; on n'aura plus ainsi qu'une classe unique de conducteurs, le mécanisme de la conductibilité restant le même dans tous les cas.

Cette idée avait été émise par Giese ([1]) bien avant qu'on entrevît cette unité de la matière à l'état corpusculaire; elle a été le point de départ de très nombreux travaux, dont l'ensemble constitue la théorie électronique des métaux.

Je rappellerai seulement les points essentiels et les

([1]) GIESE, *Wied. Ann.*, t. XVII, 1882, p. 538.

principaux résultats de cette théorie, pour ne m'occuper ensuite que de ce qu'elle a de commun avec les expériences des deux premiers Chapitres.

Dans tous les métaux il existerait des centres chargés négativement, provenant d'une dissociation moléculaire, et des centres positifs, résidus de cette dissociation quand une partie des centres négatifs a abandonné la molécule. Le nombre de corpuscules qui existent à chaque instant dans 1^{cm^3} de la substance résulte d'un équilibre dynamique entre la recombinaison des centres négatifs et des molécules électrisées positivement et la dissociation des molécules neutres.

Les centres négatifs, relativement petits par rapport aux positifs, peuvent en majeure partie se mouvoir librement dans la masse avec une très grande vitesse, alors que les centres positifs, beaucoup plus gros, sont très peu mobiles et semblent osciller autour de positions fixes. En somme, un métal aurait une structure spongieuse, formée de molécules et d'ions positifs fixes, au travers desquels les corpuscules négatifs, en état perpétuel d'agitation, se déplacent comme les molécules de la théorie cinétique des gaz.

L'application aux électrons des raisonnements de la théorie cinétique des gaz développée par le professeur Drude (1) et par J.-J. Thomson (2) les a conduits à des résultats parfaitement concordants avec l'expérience.

Les corpuscules étant mobiles se déplaceront sous l'action d'un champ électrique, d'où la conductibilité métallique; leur concentration, suivant la nature du conducteur, explique l'existence de différences de potentiel au contact et les phénomènes qui en découlent (3).

---

(1) Drude, *Annalen der Physik*, t. I, 1900, p. 566; t. III, 1900, p. 369.

(2) J.-J. Thomson, *Rapport au Congrès international*, t. III, 1900.

(3) Giese, *Wied. Ann.*, t. XXXVII, 1889, p. 576.

Les chocs répétés de ces corpuscules entre eux seront suivis d'action calorifique et expliqueront la propagation de la chaleur d'un point à l'autre du métal. La similitude d'origine entre les deux conductibilités thermique et électrique laisse prévoir l'existence entre elles d'un certain rapport; aussi la théorie permet-elle (¹) de retrouver la loi Wiedemann-Franz et d'expliquer les exceptions qu'elle présente.

Un champ magnétique produira une modification des trajectoires des corpuscules et diminuera leur libre parcours moyen; par suite, leur vitesse acquise sous l'influence d'une différence de potentiel sera amoindrie, d'où la variation de résistance électrique que présentent certains conducteurs, tels que le bismuth, quand on les place dans un champ magnétique (²).

L'action du champ magnétique, modifiant la distribution des électrons dans le métal, permet également d'expliquer les phénomènes galvanométriques.

L'action de la température, produisant aussi une variation dans cette distribution, permettra l'explication des phénomènes thermo-électriques, etc.

2. L'hypothèse d'électrons mobiles et libres dans le métal suppose qu'il y a, à la surface de séparation du métal et du gaz, une différence de potentiel antagoniste s'opposant à la sortie des corpuscules négatifs; si cette différence de potentiel n'existait pas, rien ne s'opposerait à la sortie des électrons libres et mobiles; ils s'échapperaient du métal, comme le feraient les molécules du gaz d'un récipient dont les parois présenteraient des fuites. La sortie des électrons constituerait, d'ailleurs, autour du métal qui resterait positif, une atmosphère négative, et il se formerait une couche électrique double à la surface de

---

(¹) DRUDE, *loc. cit.*

(²) J.-J. THOMSON, *Congrès de Physique de* 1900, t. III.

séparation du métal et du gaz. Cette couche double aurait son feuillet positif sur le métal et son feuillet négatif dans le gaz.

Il est facile, en répétant le raisonnement de Nernst, de trouver l'expression de la différence de potentiel résultant de cette couche double.

Nous admettrons, pour cela, qu'il y a des électrons libres, non seulement dans le métal, mais même dans l'atmosphère gazeuse qui l'entoure. Nous verrons qu'étant donné le nombre excessivement petit de ces corpuscules libres (10^{-26} par centimètre cube) cette hypothèse n'a rien d'invraisemblable, et les gaz peuvent être considérés comme des isolants parfaits. Ces électrons libres étant beaucoup plus petits que les molécules gazeuses pourront se mouvoir entre ces molécules, quoiqu'elles soient elles-mêmes en état perpétuel d'agitation.

L'assimilation des électrons libres dans le métal aux molécules d'un gaz qui serait enfermé dans un récipient amène à considérer ces corpuscules comme exerçant, par suite de leurs chocs répétés, une certaine pression sur la surface du conducteur qui les contient. La théorie cinétique des gaz nous donne comme valeur de cette pression :

$$p = \frac{1}{3} N m u^2,$$

N étant le nombre des électrons dans 1^{cm^3} du métal ;
m masse d'un électron ;
u vitesse moyenne d'agitation de ces électrons.

Comme l'énergie cinétique moyenne d'un électron $\frac{1}{2} m u^2$ est égale à αT, la pression hypothétique des électrons sur la surface de séparation du côté du métal sera

$$p = \frac{2}{3} \alpha T N,$$

α constante universelle, T température absolue.

Les électrons libres qui sont dans le gaz exerceront sur la surface de séparation et du côté du gaz une pression

$$p' = \frac{2}{3}\alpha T N',$$

N′ nombre d'électrons libres par centimètre cube de gaz.

A la surface de séparation métal-gaz, il y a donc une discontinuité de pression; quand un électron s'échappera du métal, l'énergie mise en jeu sera la même que celle que mettrait en jeu une molécule gazeuse qui passerait du volume v sous la pression p au volume v' sous la pression p', c'est-à-dire

$$\int_1 p\,dv = \frac{2}{3}\alpha T \int_1^2 -\frac{dN}{N} = \frac{2}{3}\alpha T \operatorname{Log}\frac{N}{N'}.$$

Or, la discontinuité de pression correspond à une discontinuité de potentiel à la surface de séparation; soit E la valeur de cette différence de potentiel.

Un électron de masse électrique μ qui franchit cette discontinuité de potentiel E met en jeu une énergie $E\mu$ qui doit égaler l'énergie trouvée plus haut.

D'où l'on tire, pour la différence de potentiel,

$$E = \frac{2}{3}\frac{\alpha T}{\mu}\operatorname{Log}\frac{N}{N'}.$$

Cette formule nous montre que, pour une température donnée, la différence de potentiel est seulement fonction du nombre des électrons libres dans les deux milieux; elle nous fait voir que pour changer cette différence de potentiel il sera nécessaire de faire varier la distribution des électrons des deux milieux; elle nous permettra, en outre, de retrouver immédiatement la formule que Richardson a trouvée pour la variation de l'émission des corpuscules négatifs en fonction de la température.

Pour établir la formule de Nernst nous n'avons fait

intervenir, en aucune façon, la constitution des couches de passage du métal au gaz; il n'y a donc aucune contradiction à supposer qu'à la surface de séparation des deux milieux il y a une couche double.

Nous allons essayer de préciser la nature et la constitution de cette couche double et montrer le rôle qu'elle doit vraisemblablement jouer dans les phénomènes étudiés expérimentalement.

« La présence d'une couche double à la surface de séparation de deux milieux, dit J.-J. Thomson ([1]), suppose l'existence à la surface de chacun d'eux d'une couche de matière dont la nature intime n'est identique ni à celle de l'un, ni à celle de l'autre; elle implique aussi l'existence d'une certaine quantité d'une combinaison chimique procédant à la fois des deux corps, ou mieux des premiers stades d'une telle combinaison incomplète et inachevée, car toute combinaison chimique parfaite possède la neutralité électrique. »

Nous avons vu que la théorie électronique des métaux suppose qu'il y a autour des métaux une atmosphère de corpuscules négatifs. Il y aurait, en somme, à la surface de séparation du métal et du gaz, d'un côté des centres chargés positivement peu mobiles, de l'autre des centres négatifs en état perpétuel d'agitation.

Ces centres positifs et négatifs constamment agités s'entre-choqueront mutuellement comme le feraient les molécules de deux gaz différents qui seraient de part et d'autre de la surface. Des chocs mutuels de ces centres positifs et négatifs il résultera des centres neutres et mixtes, de même que des chocs mutuels des molécules de deux gaz il peut résulter des molécules mixtes d'un composé de ces deux gaz.

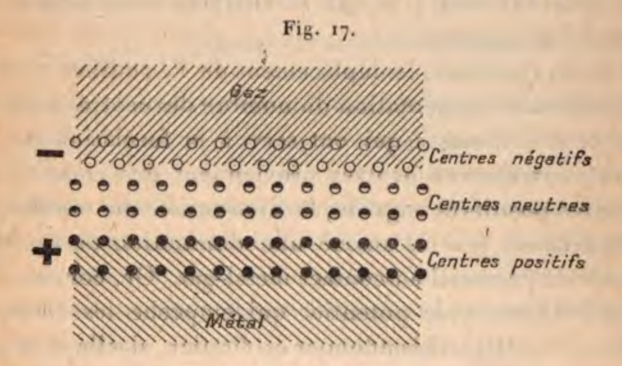
Ces centres neutres sépareront, en quelque sorte, les

([1]) J.-J. Thomson, *Les décharges électriques dans les gaz*, p. 17.

deux feuillets de la couche double; ils formeront ce composé chimique incomplet et procédant à la fois des deux corps dont parle J.-J. Thomson.

En somme, au point de vue statique et abstraction faite de l'agitation des centres, la couche double à la surface de séparation d'un métal et d'un gaz serait constituée d'une couche de centres positifs du côté du métal, d'une couche de centres négatifs du côté du gaz et entre les deux une couche de centres neutres.

Fig. 17.



En réalité, dans l'hypothèse cinétique, tous ces centres s'entre-choquent et de nouveaux centres neutres se forment alors que d'autres se dissocient. L'équilibre statique précédent correspond donc à un équilibre dynamique entre les centres chargés et les centres neutres, équilibre qui sera atteint quand la vitesse de formation des centres neutres sera égale à leur vitesse de décomposition.

Nous supposerons que cet équilibre est analogue à un équilibre chimique réversible, ce qui nous permettra de lui appliquer les raisonnements cinétiques ou thermodynamiques qu'on fait dans ce dernier cas.

La constitution précédente pour la couche double étant admise, il est facile de voir que toute modification de l'équilibre entre les centres chargés et les centres

neutres de cette couche se traduira par une apparition de centres chargés dans le gaz et dans le métal.

Si, par exemple, la modification de l'équilibre se traduit par une dissociation des centres neutres, les centres positifs et négatifs, produits de cette dissociation, se trouveront placés, comme l'étaient les centres neutres, dans un champ électrique très intense (environ 1 volt pour 10^{-5} cm); d'après l'orientation du champ les centres positifs seront projetés du côté du gaz, les centres négatifs du côté du métal; le gaz se chargera positivement, le métal négativement.

Si, au contraire, le déplacement de l'équilibre se traduit par une augmentation du nombre des centres neutres, les centres chargés qui ont servi à la formation de ces nouveaux centres neutres proviennent des couches des centres positifs et négatifs; la diminution du nombre de ces derniers centres amène une diminution de la différence de potentiel au contact métal-gaz. Or, comme c'est cette différence de potentiel qui empêche les électrons libres du métal d'abandonner ce dernier, si elle diminue, des corpuscules négatifs s'échapperont dans le gaz; le gaz se chargera négativement et le métal positivement.

Ce que nous venons de dire suppose que les centres neutres, résultant de l'association d'un centre positif et d'un centre négatif, peuvent se dissocier; cela ne sera plus vrai dans le cas contraire. Si, par exemple, le gaz attaque le métal, les feuillets de la couche double ne seront plus séparés par les premiers stades d'une combinaison chimique incomplète et inachevée susceptible de se décomposer, mais par un composé chimique bien défini et neutre qui ne se dissociera pas et empêchera la combinaison des centres positifs et négatifs des feuillets; le phénomène sera arrêté ou du moins fortement atténué. L'expérience nous a, en effet, montré qu'une altération de la surface du métal diminuait l'intensité des charges émises.

En résumé, s'il n'y a pas d'action chimique du gaz sur le métal, toute modification d'équilibre des centres qui forment la couche double se traduira dans l'espace environnant par une apparition de charges positives ou négatives. Or, la modification peut se faire, soit à température constante, par une modification de la surface (phénomènes électrocapillaires), soit en maintenant la surface constante, par une variation de température (phénomènes thermoélectriques).

II. — Phénomènes électrocapillaires.

Nous admettons que la couche double à la surface de séparation des deux milieux résulte d'un équilibre dynamique entre les centres chargés et les centres neutres, équilibre atteint quand le nombre des centres neutres qui se forment égalera celui de ceux qui se décomposent dans le même temps ; nous pourrons appliquer intégralement les raisonnements thermodynamiques ou cinétiques qu'on applique à un équilibre chimique (1).

La température étant constante, quand l'équilibre a lieu, il y a entre les concentrations des centres, c'est-à-dire les nombres de ces centres par unité de volume, la relation de Guldberg et Waage :

$$C_1 C_2 = K\Gamma,$$

C_1, C_2, Γ concentrations des centres positifs, négatifs et neutres ;

K coefficient qui dépend uniquement de la température.

Bien entendu, la relation sera de cette forme si l'on admet qu'un centre neutre résulte de la combinaison d'un seul centre positif avec un seul centre négatif.

Supposons que l'épaisseur des différentes couches soit

(1) Van't Hoff, *Leçons de Chimie physique*, p. 118.

la même et constante; si n_1, n_2 et N sont les nombres des centres positifs, négatifs et neutres qui constituent la couche double, on pourra écrire

$$C_1 = \frac{n_1}{S}, \qquad C_2 = \frac{n_2}{S}, \qquad \Gamma = \frac{N}{S},$$

S étant la surface du conducteur.

En portant dans la relation de Guldberg et Waage, il vient

$$(1) \qquad n_1 n_2 = KNS,$$

formule qui va nous permettre de retrouver les différents résultats qu'a donnés l'expérience.

1. *Expérience de l'entonnoir.* — La formule (1) montre que, si S augmente et si cette augmentation est assez rapide pour qu'on puisse considérer n_1 et n_2 comme constants, l'augmentation de S entraîne la diminution de N, le nombre des centres neutres diminue, une partie d'entre eux se dissocient, des centres positifs sont projetés dans le gaz, des centres négatifs sur le métal.

Donc, quand une goutte se forme, le mercure de l'entonnoir se charge négativement et il y a dans le gaz apparition de charges positives.

La goutte en se détachant emporte les charges positives de la couche double qui sont à sa surface et laisse, dans le gaz environnant le point où s'est formée la goutte, des charges négatives.

En définitive, le mercure de l'entonnoir doit se charger négativement, les gouttes doivent emporter des charges positives; dans le gaz, au point où se forme la goutte, il doit y avoir des charges à la fois positives et négatives; ces dernières charges se neutraliseront s'il n'y a aucun champ électrique pour les capter.

Quand de nouvelles gouttes s'écouleront, le phénomène recommencera; il n'y aura pas accumulation de charges

d'un seul signe au point où se forment les gouttes et il s'établira un véritable courant du mercure de l'entonnoir au mercure du bas, le pôle positif étant en bas et le négatif en haut.

C'est bien ce que l'expérience a donné : nous avons vu que, lorsqu'il n'y avait pas de phénomène secondaire (pénétration de charges au point d'écoulement), le cylindre de Faraday accusait des charges positives et le mercure de l'entonnoir des charges négatives. Nous avons vu aussi que, dans l'espace qui environne le point où se forment les gouttes, il y avait à la fois des charges positives et négatives.

Nous avons dit que nous supposions la variation de S assez rapide pour que n_1 et n_2 puissent être considérés comme constants, c'est-à-dire que la surface varie assez rapidement pour que le nombre des centres qui forment les feuillets positif et négatif n'ait pas le temps de changer; il est évident que plus la variation est brusque, plus on se rapproche de cette condition; on peut donc s'attendre à ne pas trouver une augmentation des charges emportées proportionnelle aux variations de la surface, mais à voir augmenter ces charges plus rapidement que ces variations de surface, comme l'a montré l'expérience que nous avons faite en variant la vitesse avec laquelle le mercure s'écoulait de l'entonnoir.

Nous verrons plus loin qu'en l'absence de tout champ électrique une élévation de température se traduit par une augmentation de la différence de potentiel; ce qui est d'ailleurs bien évident, puisque, lorsque la température s'élève, la vitesse d'agitation thermique des électrons augmente; par conséquent, il en sort un plus grand nombre, épaississant l'atmosphère négative autour du métal, et la différence de potentiel qui s'oppose à la sortie des électrons augmente.

Cette augmentation de la différence de potentiel se tra-

duit donc par un accroissement des charges qui forment la couche double; les charges mises en jeu dans l'expérience de l'entonnoir doivent augmenter quand la température croît; l'expérience a confirmé.

2. *Expérience de l'électromètre.* — On conçoit facilement que la constante capillaire dépende essentiellement de l'équilibre des centres chargés et neutres qui se produit à la surface de séparation : les actions électrostatiques des centres électriques chargés viennent s'ajouter aux attractions moléculaires; la couche des centres neutres, qui sépare les feuillets, vient changer la distance et par conséquent les attractions des molécules matérielles des deux milieux. Une modification des centres positifs et négatifs et de la couche des centres neutres qui les sépare se traduira par une modification de la constante capillaire.

Si l'on augmente le nombre des centres chargés qui constituent les couches positives et négatives, il se produira également une augmentation des centres neutres et mixtes qui séparent les deux feuillets. Les répulsions électrostatiques et l'augmentation de la couche neutre diminueront les attractions moléculaires à la surface qui tendra à augmenter. La constante capillaire diminuera.

Ce sera l'inverse si l'on diminue ces charges.

Dans l'expérience de l'électromètre, quand le mercure de la pointe est positif, des centres négatifs sont attirés du côté du gaz, des centres positifs du côté du métal, les nombres n_1 et n_2 des centres chargés de la couche double augmentent. Comme on doit avoir

$$n_1 n_2 = K.NS,$$

K étant constant, une augmentation de n_1 et n_2, assez rapide pour qu'on puisse considérer N comme constant, entraînera une augmentation de S; il y aura diminution de la constante capillaire et augmentation de la surface, le niveau baissera dans la pointe.

Quand le mercure est négatif, c'est l'inverse qui se produit : il y a appel de centres, positifs du côté du gaz, négatifs du côté du mercure ; n_1 et n_2 diminuent, S également. Les répulsions électrostatiques seront plus faibles, la couche des centres neutres qui séparent les deux milieux sera moins forte, les attractions moléculaires seront plus grandes, la surface de séparation mercure-air tendra à diminuer, la constante capillaire augmentera.

Dans ce dernier cas, la différence de potentiel au contact diminue ; mais alors, comme les électrons qui sont dans le métal sont arrêtés par cette dernière différence de potentiel et qu'ils ont, à température constante, la même vitesse d'agitation, le nombre d'électrons qui peuvent quitter le métal augmentera et il arrivera un moment où les charges émises par le métal à la température de l'expérience égaleront celles qu'apporte le champ électrique ; à ce moment, un équilibre sera atteint et le niveau se fixera. Ceci expliquerait pourquoi nous n'avons pu mettre en évidence un maximum, dans la constante capillaire, quand la couche double diminue et pourquoi on constate un ralentissement dans la vitesse de déplacement à mesure que le niveau s'élève.

Nous savons qu'une augmentation de température provoque une émission de corpuscules négatifs par le métal ; en l'absence de tout champ électrique, une augmentation de température produira donc une augmentation de la couche double tendant à s'opposer à cette émission. Cette augmentation de la couche double doit donc être accompagnée d'une diminution de la constante capillaire. Or, on sait depuis longtemps que la constante capillaire du mercure diminue quand la température s'élève, cette diminution étant plus rapide que ne l'indiquerait une variation de la cohésion sous l'action de la température : il est probable que l'augmentation de la couche double contribue à cette diminution de la constante capillaire.

En résumé, la conception électronique des métaux est parfaitement d'accord avec les résultats obtenus dans le premier Chapitre; nous allons voir qu'elle permet d'interpréter également les résultats du second.

III. — Phénomènes thermo-électriques.

1. Les métaux chauffés émettent à température relativement basse des charges uniquement positives, aux températures plus élevées des charges à la fois positives et négatives.

Richardson a montré que l'hydrogène occlus dans le métal n'était pas la cause de l'émission des charges négatives, comme le croyait H.-A. Wilson : quand on fait passer de l'hydrogène à travers un tube de platine chauffé, l'émission négative du platine chaud n'est pas augmentée; l'émission positive du platine est au contraire augmentée quand de l'hydrogène la traverse; Richardson a donc été naturellement amené à admettre que cette production des charges positives était due aux gaz occlus dans le métal, alors que l'émission négative serait due aux électrons qui sortent du métal.

Nous avons vu le rôle essentiel que joue l'état de la surface dans l'émission de ces charges positives. Une altération de cette surface arrête l'émission : le nettoyage la fait réapparaître. L'expérience de Richardson ne prouve pas que les charges positives soient dues à l'hydrogène qui traverse le métal, car le passage de l'hydrogène à travers la paroi modifie la surface de contact du métal et du gaz, par conséquent modifie l'émission positive, si cette émission est uniquement due à ce qui se passe au contact du métal et du milieu environnant.

D'ailleurs, les gaz émis proviennent vraisemblablement des couches superficielles et non du cœur du métal; par conséquent, le phénomène se passe à la surface, et, tant

qu'on n'aura pas mis nettement en évidence la relation existant entre les charges produites et les gaz émis, ce qu'on explique par l'hypothèse de Richardson pourra s'expliquer par l'hypothèse d'une action purement de contact.

L'interprétation de Richardson n'est encore qu'une hypothèse, complètement indépendante de la théorie cinétique par laquelle il explique l'émission des charges négatives. Sans prétendre que l'émission des gaz occlus n'intervient pas dans l'émission des charges positives, je me propose de montrer que cette émission peut s'expliquer par un mécanisme se rattachant à la théorie électronique des métaux et par conséquent à la production des charges négatives.

Quand on augmente la température du métal, on produit un accroissement de la vitesse d'agitation des électrons dans ce métal, puisque la force vive moyenne d'un électron $\frac{1}{2}mu^2$ est égale à αT. La vitesse d'agitation étant plus grande, un certain nombre d'électrons pourront franchir la couche double et venir dans le milieu environnant : c'est l'émission des charges négatives. L'augmentation de température produira également une variation de la vitesse d'agitation des centres qui forment la couche double, d'où un déplacement de l'équilibre des centres chargés et neutres de cette couche et la mise en liberté dans le gaz des charges positives si le déplacement de l'équilibre se traduit par une dissociation de centres neutres.

2. *Émission des charges négatives.* — Voici la démonstration faite par Richardson [1] de la formule qui donne la variation du nombre des centres émis en fonction de la température.

Soit Φ l'énergie mise en jeu par un électron, qui fran-

---

[1] RICHARDSON, *Philos. Trans.*, A, t. CCI, 1903, p. 497.

chit la couche double à la surface de séparation des deux milieux. Les particules négatives qui sortiront à une température T sont celles dont l'énergie cinétique est supérieure à Φ, c'est-à-dire celles pour lesquelles

$$\frac{1}{2} mu^2 \geqq \Phi,$$

u étant la vitesse moyenne d'agitation normale à la surface. Pour avoir le nombre des électrons qui sont émis à la température T, il suffit donc de calculer le nombre des corpuscules pour lesquels la vitesse moyenne d'agitation normale à la surface est supérieure à $\sqrt{\frac{2\Phi}{m}}$, m étant la masse d'un électron.

Or la théorie cinétique nous apprend que, lorsque la vitesse d'ensemble des molécules est nulle ou négligeable par rapport à leur vitesse d'agitation, le nombre des molécules contenues dans l'unité de volume et ayant des composantes de vitesses comprises entre u et $u + du$, v et $v + dv$, w et $w + dw$, dans trois directions respectivement rectangulaires, est donné par la formule

$$n \left(\frac{km}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-km(u^2+v^2+w^2)} du\, dv\, dw;$$

n nombre de corpuscules par centimètre cube, m masse de chacun d'eux, $\frac{3}{4} k$ étant l'énergie moyenne de translation d'un corpuscule, égale d'ailleurs à celle d'une molécule gazeuse à la température considérée. Le nombre des corpuscules, possédant ces composantes, qui frappent l'unité de surface normale à u dans une seconde sera

$$n \left(\frac{km}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} u e^{-km(u^2+v^2+w^2)} du\, dv\, dw.$$

Si nous supposons la surface du conducteur chauffé normale à l'axe des u, le nombre des corpuscules dont la

composante normale de la vitesse est supérieure à $\sqrt{\frac{2\Phi}{m}}$ et qui viennent frapper l'unité de surface dans l'unité de temps sera donc

$$\int_{\sqrt{\frac{2\Phi}{m}}}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} n\left(\frac{km}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} ue^{-km(u^2+v^2+w^2)}\,du\,dv\,dw,$$

c'est-à-dire, en intégrant,

$$\frac{n}{2}(km\pi)^{-\frac{1}{2}}e^{-2k\Phi} \quad \text{ou} \quad n\sqrt{\frac{4}{3}\frac{\alpha T}{m\pi}}e^{-\frac{3\Phi}{2\alpha T}},$$

puisque $k = \frac{3}{4\alpha T}$, α étant la constante des gaz.

Quant au courant de saturation produit par une surface S, il sera

$$C = n\mu S\sqrt{\frac{4}{3}\frac{\alpha T}{m\pi}}e^{-\frac{3\Phi}{2\alpha T}},$$

μ étant la charge d'un corpuscule.

Il est à remarquer que la formule de Richardson n'est autre chose que la formule de Nernst :

$$E = \frac{2}{3}\frac{\alpha T}{\mu}\operatorname{Log}\frac{N}{N'},$$

N et N' étant le nombre des électrons libres dans les deux milieux quand l'équilibre est atteint; cette formule s'écrit en effet

$$N' = Ne^{-\frac{3E\mu}{2\alpha T}} = Ne^{-\frac{3\Phi}{2\alpha T}}.$$

L'équilibre ne pourra être atteint qu'en l'absence de tout champ électrique; il aura lieu lorsque le nombre d'électrons qui sortiront du métal sera égal au nombre des électrons du milieu environnant qui y rentreront.

Mais le nombre d'électrons qui rentreront dans le métal par seconde n'est pas égal à N', nombre d'électrons libres dans 1^{cm^3} du milieu environnant le métal, mais à ceux de ces électrons qui ont une composante de la vitesse d'agitation normale à la surface, c'est-à-dire que ce nombre

est égal à $N'\sqrt{\frac{4}{3}\frac{\alpha T}{m\pi}}$, en appliquant les résultats de la théorie cinétique.

Le nombre des électrons qui sort par seconde, par unité de surface, de l'intérieur du métal est donc

$$x = N\sqrt{\frac{4}{3}\frac{\alpha T}{m\pi}}\,e^{-\frac{3\Phi}{2\alpha T}},$$

qui est la formule de Richardson.

En présence d'un champ électrique, les électrons sortis sont immédiatement captés par le champ, l'équilibre ne sera jamais atteint et dans chaque seconde il sortira de l'unité de surface un nombre d'électrons constamment égal à x.

D'où un courant de saturation constant.

Quant à la fatigue du fil, on ne peut guère l'expliquer que par une modification de la surface de contact du métal et du gaz, qui, changeant la nature des couches de passages, vient faire varier l'énergie nécessaire à la sortie d'un électron de l'intérieur du métal.

Nous avons vu qu'expérimentalement plus rapide était l'altération de la surface de contact (oxydation, sulfuration), plus grande était la fatigue.

On peut écrire la relation précédente sous la forme

$$C = N_1 a T^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{b}{T}}$$

ou

$$\text{(1)} \qquad \operatorname{Log} C = A + \frac{1}{2}\operatorname{Log} T - \frac{B}{T}.$$

L'expérience a donné :

C.	T.	Log C.	$\frac{1}{2}$ Log T.	$\frac{1}{T}$.	Calculé. Log C.	C.
12	788	1,079	1,448	0,00127	»	»
18	798	1,255	1,451	0,00125	1,256	18
22	803	1,342	1,452	0,00124	»	»
50	830	1,699	1,459	0,001204	1,683	48,3
83	850	1,919	1,464	0,001177	1,899	79,3
108	860	2,035	1,467	0,00116	2,049	112

On constate que la vérification est bonne, car nous

avons vu à propos de la mesure des courants, que l'erreur relative dans leur mesure pouvait atteindre $\frac{1}{30}$.

On peut, à partir de ces expériences, calculer le nombre d'électrons qu'il y a dans 1^{cm^3} du métal et la discontinuité de potentiel à la surface. Il faut au préalable étalonner l'électromètre et le condensateur.

L'étalonnage de l'électromètre a été fait au moyen d'un condensateur auxiliaire ([1]). On a trouvé, pour l'expérience précédente, qu'une division de la graduation correspondait à une quantité d'électricité de 0,0011 unité électrostatique.

Le fil d'argent employé avait $\frac{3}{10}$ de millimètre de diamètre et 25^{cm} de longueur.

En remplaçant les lettres par leur valeur dans la formule : $a = 34.10^{-6}$ environ.

En prenant les valeurs trouvées aux températures absolues 830 et 860, on a deux équations à deux inconnues N et b.

On tire $N = 4,9.10^{18}$; il y aurait donc environ 10^{19} électrons libres dans 1^{cm^3} de métal argent, pour des températures comprises entre 550° et 600° C. Ce résultat concorde avec ceux déjà trouvés qui oscillent autour de 10^{20}.

Quant à b on obtient : $b = 3,15.10^4$

Cette valeur de b permet de déterminer la discontinuité de potentiel à la surface; nous avons posé $b = \frac{3\Phi}{2\alpha}$, Φ étant l'énergie mise en jeu par un électron pour franchir la couche double, c'est-à-dire $E\mu$, E étant la discontinuité de potentiel. En remplaçant μ et α par leur valeur on tire : $b = E.10^7$ environ en unités électrostatiques.

Donc

$$E = 3,15.10^3 \times 300 \text{ volts} = 0^{volt},94.$$

La discontinuité à cette température serait donc de l'ordre de grandeur du volt.

([1]) E. Bloch, *Thèse*, p. 74.

Il est à remarquer que ces résultats sont plus petits que ceux trouvés par Richardson [1] pour le platine et le carbone, à des températures supérieures à 1000°; il est probable que le nombre des électrons libres et la discontinuité de potentiel à la surface augmentent avec la température.

En partant des résultats précédents, on peut trouver le nombre d'électrons libres à la température ordinaire dans l'atmosphère gazeuse.

On a

$$N' = N e^{-\frac{b}{T}};$$

pour T = 300, c'est-à-dire à 27° C., on trouve que

$$N' = 10^{-26}.$$

On conçoit qu'un gaz puisse être considéré comme un isolant parfait, étant donné le nombre extraordinairement faible d'électrons libres qu'il contient à la température ordinaire.

3. *Émission des charges positives.* — Nous avons vu que, si la formation des centres neutres de la couche double, à partir des centres positifs et négatifs, est une opération réversible, il existe à température constante la relation de Guldberg et Waage entre les concentrations:

$$C_1 C_2 = K\Gamma.$$

Si l'on augmente la température, l'équilibre va se déplacer et le coefficient K aura une nouvelle valeur.

L'application des principes de la Thermodynamique [2] au cas d'un équilibre chimique montre que le coefficient K est relié à la température par la relation

$$\frac{d \operatorname{Log} K}{dT} = \frac{q}{2T^2},$$

q représentant la quantité de chaleur mise en jeu quand

---

(1) Richardson, *loc. cit.*

(2) Van't Hoff, *Leçons de Chimie physique*, p. 183.

un centre positif se combine à un centre négatif pour donner un centre neutre.

A la température T, le coefficient aura donc la valeur intégrée

$$\operatorname{Log} K = -\frac{q}{T} + \text{const.} \qquad \text{ou} \qquad K = A e^{-\frac{q}{T}}.$$

Quand la température augmente le coefficient K augmente; l'équilibre va donc se déplacer, une certaine quantité des centres neutres va se dissocier. Les centres positifs provenant de cette dissociation seront projetés dans le gaz, les centres négatifs dans le métal.

Admettons que la différence de potentiel au contact mercure-gaz varie peu quand la température augmente en présence d'un champ électrique. La formule de Richardson nous a montré, en effet, que le travail Φ, mis en jeu par un électron qui franchit la couche double, est constant quelle que soit la température. Les concentrations C_1 et C_2 des centres positifs et négatifs doivent alors être constantes; il faut donc, pour que l'équilibre subsiste, que le nombre de centres neutres dissociés soit de la forme

$$N = B e^{-\frac{q}{T}},$$

puisqu'on a

$$C_1 C_2 = K \Gamma$$

et que le produit $K\Gamma$ doit rester constant lorsque K a pris la nouvelle valeur $A e^{-\frac{q}{T}}$. Il y aura donc dans le gaz une apparition de N_1 centres positifs, N_1 étant donné par la formule exponentielle

$$N_1 = B e^{-\frac{q}{T}}.$$

En l'absence d'un champ électrique extracteur, il s'établira un équilibre, car les charges positives envoyées dans le gaz et les charges négatives reçues par le métal diminueront les charges qui forment les feuillets de la couche

double ; la différence de potentiel au contact deviendra plus petite, des électrons s'échapperont du métal ; l'équilibre sera atteint quand les électrons projetés du métal seront en nombre égal à ceux que le métal reçoit.

Si les charges envoyées dans le gaz sont captées par un champ électrique, l'équilibre ne pourra s'établir que lorsqu'on aura extrait un nombre de centres

$$N_1 = B e^{-\frac{q}{T}}.$$

Mais le nombre des centres extraits dans une seconde par le champ n'est pas égal à N_1, car les centres, dont la composante de la vitesse d'agitation thermique suivant la normale à la surface est supérieure et de sens inverse à la vitesse acquise par le centre sous l'action du champ électrique où il se trouve, ne sortiront pas.

Il faut donc, pour avoir le nombre des centres qui sortent dans 1 seconde, chercher le nombre de ceux de ces centres dont la composante de la vitesse d'agitation suivant la normale est supérieure à $-K_1 X$, K_1 étant la mobilité du centre, X l'intensité du champ électrique : ce problème est résolu par la théorie cinétique et l'on trouve, comme on l'a vu pour les centres négatifs, une expression de la forme

$$N = N_1 \alpha T^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\beta}{T}},$$

et, en remplaçant N_1 par sa valeur, on aura le nombre de centres positifs projetés dans le gaz et celui des centres négatifs projetés dans le métal.

Le courant de saturation sera donc lié à la température absolue par la relation

$$C = a T^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{b}{T}},$$

analogue à celle qu'on a obtenue pour les centres négatifs. On peut écrire cette formule

$$\text{Log}\, C = A + \tfrac{1}{2}\,\text{Log}\, T - \frac{B}{T}.$$

L'expérience a donné pour les fils de cuivre, entre 300° et 460° C. :

C mesuré.	Log C.	T.	$\frac{1}{2}$ Log T.	$\frac{1}{T}$.	Calculé. Log C.	C.
2	0,301	573	1,379	0,00174	0,133	1,4
7	0,845	628	1,399	0,00269	0,815	6,5
28	1,447	673	1,414	0,00149	»	»
50	1,699	688	1,419	0,00145	»	»
64	1,806	693	1,420	0,00146	1,762	60
100	2	713	1,426	0,00140	2,015	104
165	2,217	733	1,432	0,00136	2,268	186

Les constantes A et B de la formule sont déterminées au moyen des valeurs obtenues dans deux des mesures : A et B connus, on calcule la valeur du courant que donnerait la formule dans les autres mesures.

La vérification n'est pas bonne, on constate que le courant augmente moins rapidement que ne l'indiquerait la formule (1), cela semble tenir à l'oxydation du cuivre ; la couche d'oxyde qui recouvre le fil a une influence sur l'émission des charges, influence d'autant plus sensible que la température est plus basse.

La formule est, en effet, mieux vérifiée pour des fils de cuivre à des températures plus élevées ; entre 700° et 900° C., on a obtenu :

C mesuré.	Log C.	T.	$\frac{1}{2}$ Log T.	$\frac{1}{T}$.	Calculé. Log C.	C.
5	0,699	988	1,497	0,00101	0,696	5
7	0,845	1009	1,502	0,000992	0,836	6,8
15	1,186	1055	1,511	0,000948	1,174	15
25	1,398	1088	1,518	0,000919	»	»
39	1,591	1118	1,524	0,000894	»	»
56	1,748	1143	1,529	0,000874	1,746	56
75	1,875	1163	1,534	0,000859	1,863	73
130	2,114	1198	1,538	0,000829	2,092	125

Comme l'approximation dans la mesure des courants était de l'ordre de $\frac{1}{10}$, on voit que la vérification est bonne.

Il est donc probable que l'oxydation est la cause qui empêche la vérification de la formule dans le premier cas.

D'ailleurs, avec des fils d'argent, la vérification est bonne, même aux températures relativement basses :

C mesuré.	Log C.	T.	$\frac{1}{2}$ Log T.	$\frac{1}{T}$.	Calculé.	
					Log C.	C.
6,5	0,804	653	1,408	0,001531	0,785	6
13	1,114	688	1,417	0,001453	1,134	13,5
20	1,301	706	1,424	0,001416	»	»
35	1,544	733	1,432	0,001362	»	»
93	1,968	786	1,447	0,001272	1,978	95
135	2,130	803	1,452	0,001245	2,118	130

ce qui vérifie la formule (1), aux erreurs d'expérience près.

Entre 550° et 800°C., on a avec des fils d'argent identiques :

C mesuré.	Log C.	T.	$\frac{1}{2}$ Log T.	$\frac{1}{T}$.	Calculé.	
					Log C.	C.
9	0,954	823	1,457	0,001215	»	»
18	1,255	858	1,466	0,001165	»	»
70	1,845	940	1,486	0,001062	1,870	74
120	2,079	968	1,493	0,001033	2,052	113

qui donne une vérification suffisante.

En résumé, la variation des charges positives en fonction de la température est donnée par la formule

$$I = AT^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{b}{T}}.$$

Sauf dans le cas où l'oxydation vient changer le phénomène, l'émission des charges positives et négatives suit donc la même loi, que Richardson a trouvée pour le platine dans les gaz aux basses pressions.

La théorie précédente nous donne très facilement l'explication de la fatigue du fil : s'il se forme à la surface du fil un composé stable, oxyde, sulfure, etc., la combinaison ainsi formée sépare les feuillets de la couche double; elle s'oppose, par conséquent, au contact et aux chocs des centres chargés qui forment les feuillets de la couche, l'équilibre réversible entre les centres chargés et les centres neutres est modifié; quand on augmente la tem-

pérature, l'émission des charges positives sera d'autant plus faible que la couche de la combinaison formée sera elle-même plus grande. La fatigue du fil est donc liée à l'altération de la surface métallique : cette fatigue est liée au temps par une relation de même forme que celle qui donne la vitesse d'une réaction chimique. Inversement, quand on nettoie la surface métallique, on doit obtenir une augmentation de l'émission.

En somme, l'émission des charges positives doit être d'autant plus faible que la surface du fil s'altère facilement.

L'expérience a bien donné des résultats d'accord avec ces conclusions.

Nous avons vu en outre qu'une réaction chimique un peu vive semble favoriser l'émission des charges positives sans avoir d'effet sur les charges négatives. Le sens de la différence de potentiel qui existe à la surface de séparation du métal et du gaz en donne la raison : cette différence de potentiel s'oppose en effet à l'émission des charges négatives, tandis qu'elle favorise l'émission des charges positives, puisque le feuillet positif est sur le métal et le feuillet négatif dans l'air.

IV. — Conclusions.

La théorie des métaux et l'hypothèse qu'elle entraîne, d'une couche double à la surface de séparation du métal et du gaz, suffisent donc pour expliquer les émissions des charges étudiées expérimentalement dans les deux premiers Chapitres : il existerait à la surface de séparation du métal et du gaz un équilibre entre des centres chargés qui formeraient les feuillets de la couche double et des centres neutres qui sépareraient ces feuillets. Une modification de cet équilibre provoquera une émission de charges ; si l'on produit cette modification en faisant varier brusquement la surface on a les phénomènes électrocapillaires, si on la produit par une variation de température ce sont les phénomènes thermo-électriques.

RÉSUMÉ.

La thèse soutenue se résume ainsi :

Il y a à la surface de séparation d'un métal et du milieu environnant une différence de potentiel due à l'existence d'une couche électrique double, analogue à celle qu'on admet à la surface de séparation d'un métal et d'un électrolyte : par conséquent, il doit y avoir dans le premier cas des phénomènes électrocapillaires et thermo-électriques analogues à ceux qui existent dans le second.

I.

Dans le premier Chapitre, j'ai montré comment les phénomènes découverts par M. Lippmann s'étendent aux gaz et isolants.

1. L'expérience de l'électromètre capillaire a été répétée en remplaçant l'électrolyte par un liquide faiblement conducteur ou par un isolant liquide ou gazeux rendu conducteur au moyen des rayons X.

2. J'ai refait également l'expérience de l'entonnoir et montré que, si l'on a soin de produire l'écoulement à travers une pointe métallique, les résultats sont de même sens que ceux trouvés pour les électrolytes.

3. Enfin j'ai mis en évidence l'existence, dans l'air avoisinant la goutte, de charges positives et négatives libérées.

II.

Dans le deuxième Chapitre, rattaché aux phénomènes thermo-électriques, j'ai étudié les charges émises par les métaux chauffés dans l'air à la pression ordinaire et trouvé des résultats analogues à ceux qu'on a obtenus dans les gaz aux basses pressions.

1. La fatigue du fil est due en grande partie à l'altération de la surface.

2. Le courant de saturation, pour les charges positives, preuve directe d'une ionisation, est lié à la température par une fonction exponentielle.

3. Les charges négatives apparaissent à température plus élevée que les charges positives; elles leur sont toujours inférieures et augmentent avec la température suivant une fonction exponentielle.

4. L'émission des charges positives ne peut s'expliquer uniquement par une oxydation du métal, car elle est de même ordre dans le gaz carbonique que dans l'air, et elle paraît plus faible dans l'oxygène.

5. Il y a, dans les ions produits par les métaux chauffés, de gros ions analogues à ceux qu'on trouve dans l'atmosphère ou dans les gaz issus de la flamme.

III.

Dans la troisième Partie, je montre comment la théorie électronique des métaux permet d'expliquer les résultats des deux premiers Chapitres.

Il existerait, à la surface de séparation métal-air, une couche double s'opposant à la sortie des électrons; cette couche résulterait d'un équilibre dynamique entre des centres chargés positivement et négativement et des centres neutres résultant de leur combinaison : cet équilibre serait régi par la loi de Guldberg et Waage. Une modification de cet équilibre serait suivie d'une émission de centres chargés dans le gaz et dans le métal.

1. Si la modification se fait par une brusque variation de la surface, on obtient les résultats du premier Chapitre.

2. Si la modification se fait par une augmentation de température il doit y avoir émission de centres positifs dans le gaz. L'application des lois trouvées pour un équilibre chimique quelconque permet d'obtenir la formule donnant la variation de l'émission des charges positives en fonction de la température; la fatigue du fil s'expliquant par une altération de la surface.

3. L'émission des charges négatives vérifie la formule que Richardson a obtenue pour les gaz aux basses pressions.

RECHERCHES SUR LES CHALEURS DE FORMATION DES PROTOXYDES ALCALINS;

PAR M. ÉTIENNE RENGADE.

Peu de données thermochimiques étaient, jusqu'à ce jour, aussi mal connues que les chaleurs de formation des protoxydes alcalins. C'est ainsi que, suivant les auteurs, la chaleur d'oxydation du sodium est tantôt inférieure, tantôt supérieure à celle du potassium. Ces divergences s'expliquent facilement; il est impossible de mesurer directement ces chaleurs d'oxydation. On ne peut les calculer qu'en déterminant, d'une part les chaleurs de dissolution dans l'eau des métaux alcalins, d'autre part les chaleurs de dissolution de leurs protoxydes anhydres. Or, les premiers de ces nombres n'avaient jamais été déterminés comparativement par le même expérimentateur; tandis que la dissolution du sodium et du potassium avait été étudiée successivement par Thomsen ([1]) et par M. Joannis ([2]), nous ne possédions sur le rubidium et le cæsium que les expériences de Beketoff ([3]). Il était peu rigoureux de comparer des nombres obtenus dans des conditions différentes par des observateurs différents, surtout quand on songe aux difficultés que comportent de semblables expériences.

Quant aux chaleurs de dissolution des protoxydes anhydres, déterminées également par Beketoff ([4]), elles n'offraient aucune garantie de précision, ayant été obtenues avec des substances très impures.

([1]) THOMSEN, *Therm. Unters.*, t. III, 1883, p. 223.

([2]) JOANNIS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XII, 1887, p. 370.

([3]) BEKETOFF, *Bull. Acad. Saint-Pétersbourg*, nouvelle série, t. I, 1889, p. 173, et t. III, 1891, p. 541.

([4]) BEKETOFF, *Ibid.*

Étant parvenu, récemment, à préparer ces protoxydes dans un état de pureté parfaite ([1]), j'ai pensé qu'il serait intéressant de déterminer leurs chaleurs de formation, et j'ai mesuré dans ce but leurs chaleurs de dissolution dans l'eau. Mais, en comparant les nombres ainsi trouvés avec les chaleurs de dissolution des métaux correspondants données par MM. Joannis et Beketoff, on arrivait, pour les chaleurs d'oxydation, à des valeurs qui semblaient éloigner le cæsium des autres alcalins ([2]). Une pareille anomalie m'a conduit à soupçonner des inexactitudes dans les déterminations de Beketoff, et, voulant obtenir des chiffres vraiment comparables, j'ai repris l'étude thermique de l'action de l'eau sur les quatre alcalins Na, K, Rb, Cs, en me plaçant dans des conditions aussi identiques que possible, de telle sorte que, si je ne parvenais pas à éviter toute erreur systématique, celle-ci fût sensiblement constante et disparût dans la comparaison des nombres obtenus, qui ne porte que sur leurs différences respectives.

J'exposerai ici ces recherches sans tenir compte de leur ordre chronologique, et je parlerai d'abord de la détermination des chaleurs de dissolution des métaux alcalins, ensuite des chaleurs d'hydratation des protoxydes.

I. — Chaleurs de dissolution des métaux alcalins.

On sait avec quelle violence l'eau est décomposée par les métaux alcalins. Le sodium et plus encore le potassium réagissent sur ce liquide avec un dégagement de chaleur tel que l'hydrogène produit s'enflamme s'il est en présence de l'air; l'expérience se termine, du reste, presque inévitablement par une explosion. Avec le rubidium et le cæsium, cette explosion se produit dès que le fragment de métal est amené au contact du liquide.

([1]) E. Rengade, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. XI, 1907, p. 348.

([2]) E. Rengade, *Comptes rendus*, t. CXLV, 1907, p. 236.

Aussi les différents expérimentateurs ont-ils tâché de modérer la réaction de manière à éviter toute explosion ou projection de liquide.

Thomsen enfermait le sodium à l'intérieur d'une cloche en verre renversée, à la façon d'un briquet à hydrogène. Avec le potassium, l'expérience était disposée autrement : le métal était introduit dans un tube en verre de faible diamètre, qu'on jetait dans le calorimètre. Beketoff utilisait ce même dispositif pour le rubidium et le cæsium.

Avec ces précautions on parvient à éviter les projections, mais il reste une cause d'erreur assez importante : l'hydrogène, qui se produit rapidement à une température relativement très élevée, traverse la couche d'eau très rapidement sous forme de bulles, et s'échappe dans l'atmosphère sans s'être mis en équilibre de température avec le calorimètre.

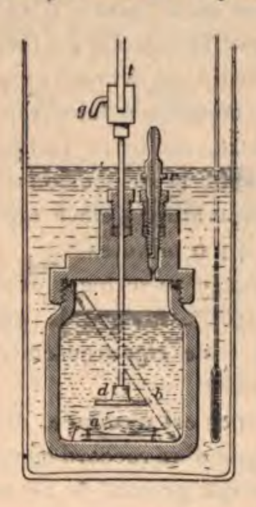
Or, si la quantité de chaleur emportée par le gaz lui-même est négligeable en raison de sa faible capacité calorifique, il n'en est pas de même pour la vapeur d'eau dont ce gaz est chargé. D'où une correction incertaine pour deux raisons : il n'est pas sûr que l'hydrogène qui s'échappe soit saturé de vapeur d'eau, et, d'ailleurs, on ignore la température exacte de ce gaz, par suite la tension de la vapeur d'eau entraînée.

En reprenant les expériences de Thomsen, M. Joannis a cherché à éviter ces causes d'erreur ; il y est arrivé en faisant traverser à l'hydrogène un long serpentin de verre plongeant dans le calorimètre et entourant une cloche de verre analogue à celle employée par Thomsen, où le métal était placé dans une atmosphère d'hydrogène. Les résultats de ces expériences sont beaucoup plus précis, mais difficilement comparables aux expériences de Beketoff sur le cæsium et le rubidium.

J'ai pensé qu'il serait plus simple d'éviter toute correction provenant du dégagement gazeux en opérant en vase clos. J'ai donc imaginé la modification suivante de l'obus

calorimétrique, qui m'a donné les meilleurs résultats, et qui me semble devoir être employée avec avantage dans tous les cas analogues.

Le dispositif d'allumage électrique a été supprimé; l'obus (genre Mahler) est fermé par un couvercle muni, suivant son axe, d'une tige cylindrique en acier traversant un presse-étoupe et portant à sa partie inférieure un



disque plat *d* qui servira à écraser l'ampoule *a* contenant le métal alcalin. Cette ampoule est attachée au moyen d'un fil métallique mince à une plaque d'acier servant de lest, qui la maintient au fond de l'obus. Celui-ci, d'une capacité totale de 220$^{cm^3}$, est presque complètement rempli d'eau, sauf un espace d'environ 40$^{cm^3}$ où iront se loger les gaz produits dans la réaction. Dans les expériences sur les métaux alcalins, afin d'éliminer complètement la présence de l'oxygène, on faisait préalablement le vide à la trompe au moyen du robinet à pointeau *r*.

La difficulté consiste à agiter convenablement le liquide intérieur. On y parvient de la manière suivante : l'obus ne repose pas sur le fond du calorimètre; il est suspendu au moyen d'un cordon attaché à une potence et d'une

règle de bois t fixée par la goupille g à l'extrémité de la tige de l'écraseur. En outre, une baguette de verre b est placée dans l'obus, inclinée à 45°. On imprime à l'obus, à l'aide de la règle, un rapide mouvement de rotation alternativement à droite et à gauche ([1]). L'eau, qui tend à rester immobile en vertu de son inertie, frotte contre les parois de la bombe et contre la baguette de verre, et l'agitation se trouve ainsi assurée d'une manière parfaite. Après avoir observé la marche du thermomètre pendant la période préliminaire, on décroche rapidement le cordon de la potence de manière à faire reposer l'obus sur le fond du calorimètre, on brise l'ampoule en enfonçant l'écraseur, on rétablit la suspension et l'on recommence l'agitation. La température s'élève rapidement et atteint son maximum en 4 à 6 minutes.

L'hydrogène dégagé va se loger et se comprimer dans l'espace vide de 40^{cm^3}. Malgré la présence du presse-étoupe, l'appareil reste rigoureusement étanche jusqu'à des pressions de 25^{atm}.

Quand l'expérience est terminée, on adapte au robinet à pointeau, au moyen d'un raccord en caoutchouc, un tube de verre recourbé qui permet de recueillir sur la cuve à mercure l'hydrogène dégagé, afin d'en mesurer le volume et d'en vérifier la pureté. Il est nécessaire, dans cette opération, d'agiter vers la fin vigoureusement la bombe, afin de faire cesser la sursaturation, le volume d'hydrogène qui se dissout dans le liquide de la bombe à ces pressions élevées étant loin d'être négligeable (50^{cm^3} environ pour de l'hydrogène comprimé à 15^{atm} en présence de 180^{cm^3} d'eau).

Il faudrait, de plus, tenir compte de l'effet thermique relatif à la dissolution de cet hydrogène pendant l'expérience. Or, cette correction est insignifiante; la chaleur de dissolution de l'hydrogène n'a pas été, du moins à ma

---

([1]) Le serrage du presse-étoupe est suffisant pour empêcher l'obus de glisser sous son propre poids le long de la tige.

connaissance, déterminée directement; mais il est facile de la calculer approximativement, au moyen des solubilités à différentes températures, déterminées par Winkler (1) et de la formule donnée par M. Le Chatelier :

$$\frac{dP}{P} - i\frac{dC}{C} - 500\frac{L\,dT}{T^2} = 0.$$

Ici, les solubilités étant déterminées à la pression atmosphérique, le premier terme disparaît, et, comme $i = 1$, il reste

$$\frac{dC}{C} + 500\frac{L\,dT}{T^2} = 0.$$

Pour des valeurs de T suffisamment voisines, on peut supposer L constant ; il vient alors, en intégrant,

$$\text{Log}_e C - 500\frac{L}{T} = k.$$

A une température voisine T′, on aurait de même

$$\text{Log}_e C' - 500\frac{L}{T'} = k,$$

d'où

$$L = \frac{\text{Log}_e C - \text{Log}_e C'}{500}\,\frac{TT'}{T'-T} = \frac{\log C - \log C'}{217}\,\frac{TT'}{T'-T}.$$

Or les valeurs données par Winkler sont :

T.	C.
273 + 0	0,02148
273 + 10	0,01955
273 + 20	0,01819
273 + 30	0,01699

En faisant $T = 273 + 10$ et $T' = 273 + 20$, on trouve

$$L = 1^{\text{Cal}},19\,;$$

avec $T = 273 + 20$, $T' = 273 + 30$, on a

$$L = 1^{\text{Cal}},21.$$

La valeur moyenne, $L = 1^{\text{Cal}},20$, appliquée aux expé-

(1) Winkler, *D. chem. G.*, t. XXIV, 1891, p. 89.

riences décrites plus loin, correspond à une correction inférieure à $\frac{1}{1000}$ de la chaleur dégagée, par suite absolument négligeable.

Le métal alcalin est enfermé dans une ampoule, ce qui en permet la pesée précise. A cet effet, on a taré cette ampoule avant l'introduction du métal, puis après l'y avoir introduit en le fondant dans un courant d'acide carbonique avec les précautions déjà indiquées (¹), et y avoir fait le vide à la trompe à mercure. La différence des deux pesées, augmentée de la poussée de l'air sur l'ampoule, donne exactement le poids de l'échantillon de métal. Pour évaluer cette poussée, on a mesuré le volume de l'ampoule en en déterminant la perte de poids dans l'eau distillée. On connaît ainsi directement, avec une grande précision, la masse de métal employée dans chaque expérience, ce qui est évidemment préférable à une détermination indirecte, par un titrage acidimétrique.

Les métaux alcalins employés dans cette étude étaient d'une grande pureté; le rubidium et le cæsium avaient été préparés à partir des chlorures chimiquement purs, et redistillés dans le vide en suivant les indications données antérieurement (¹). Le potassium était le métal du commerce qu'on avait purifié en le filtrant d'abord dans un courant d'anhydride carbonique, puis le sublimant dans le vide à basse température, vers 300°, dans un appareil en verre chauffé au moyen d'un bloc de fonte. On obtient ainsi une distillation très lente qui donne un métal parfaitement propre et très pur, la petite quantité de sodium qu'il contenait restant dans le vase distillatoire par suite de sa moindre volatilité et aussi de la plus grande viscosité de sa vapeur. En partant d'une douzaine de grammes de métal commercial, on a préparé ainsi 10^g environ de potassium qui ne donnait au spectroscope que très faiblement la raie du sodium; le résidu colorait au contraire la

(¹) E. RENGADE, *Ann. Chim. Phys.*, 8ᵉ série, t. XI, 1907, p. 348.

flamme en jaune intense; il contenait 1 pour 100 de sodium.

Quant au sodium destiné à ces expériences, qui ne renfermait que des traces de potassium (moins de $\frac{1}{1000}$), il était simplement fondu et filtré dans un courant de gaz carbonique.

J'ai vérifié, en outre, que l'hydrogène dégagé par ces métaux au contact de l'eau était en quantité théorique, dépourvu d'odeur, et ne contenait ni acétylène ni oxyde de carbone décelables au chlorure cuivreux ammoniacal et à l'anhydride iodique.

La masse en eau totale, obus, calorimètre et accessoires (agitateur, thermomètre, verre de l'ampoule) était d'environ 1500^g. La quantité de métal nécessaire dans ces conditions pour produire une élévation de température de 1° à 2° était de 0,05 atome-gramme environ, ce qui correspond à 1^{mol} d'hydrate MOH pour 4^l.

Voici les résultats de ces expériences :

Sodium. — Un poids de $1^g,4140$ a dégagé 684^{cm^3} d'hydrogène (ramenés à 0°, 760^{mm}); théorie, 687^{cm^3}.

Masse en eau.	Poids de métal.	Température moyenne.	Δt cor.	Q.
1650	$1^g,3855$	$17^o,5$	$1^o,611$	44,18
1523	0,8845	18,5	1,128	44,70
1519	1,4140	17,0	1,800	44,47
1522	2,1650	18,5	2,732	44,17

Soit une moyenne de $44^{Cal},38$ à volume constant, ce qui donne, à pression constante et à la température moyenne de 18° :

$$(\text{Na}, \text{Aq}) = 44^{\text{Cal}},10.$$

Potassium. — Un poids de $1^g,482$ a dégagé au contact de l'eau un volume d'hydrogène de 427^{cm^3} (ramené à 0°); la théorie indique 426^{cm^3}.

Masse en eau.	Poids de métal.	Température moyenne.	Δt cor.	Q.
	g	o	o	
1521	0,9815	18,0	0,768	46,45
1518	1,4610	18,5	1,157	46,90
1519	1,9055	18,0	1,502	46,70
1522	1,4820	17,0	1,168	46,79

Soit une moyenne de $46^{Cal},70$ à volume constant, ou à pression constante à la température moyenne de 18° :

$$(K, Aq) = 46^{Cal},40.$$

Rubidium. — Un poids de $2^g,8785$ a dégagé 375^{cm^3} d'hydrogène, au lieu de 376^{cm^3}.

Masse en eau.	Poids de métal.	Température moyenne.	Δt cor.	Q.
	g	o	o	
1522	2,0185	17,6	0,753	47,53
1522	2,4770	16,0	0,883	46,59
1522	2,8500	18,0	1,040	47,58
1522	2,5975	18,0	0,976	48,93
1522	2,8785	17,5	1,045	47,38

Soit une moyenne de $47^{Cal},55$ à volume constant, c'est-à-dire à pression constante, à la température de 17°,5 :

$$(Rb, Aq) = 47^{Cal},25.$$

Cæsium. — Un poids de $3^g,5070$ a donné 297^{cm^3} d'hydrogène au lieu de 296^{cm^3}, volume théorique.

Masse en eau.	Poids de métal.	Température moyenne.	Δt cor.	Q.
	g	o	o	
1522	3,5070	18,5	0,844	48,60
1522	3,9625	18,7	0,959	49,00
1522	4,6700	17,5	1,124	48,70

Soit comme moyenne à volume constant $48^{Cal},75$, c'est-à-dire à pression constante, à la température de 18° :

$$(Cs, Aq) = 48^{Cal},45.$$

Les valeurs trouvées pour le sodium et le potassium sont légèrement plus élevées que celles (42,59 et 45,39) données par M. Joannis, ce qui tient évidemment à la différence des méthodes employées. Mais les expériences de ce savant, effectuées avec le plus grand soin dans des conditions rigoureusement semblables, devaient donner des résultats comparables. On voit, en effet, que la différence des valeurs trouvées est sensiblement la même dans les deux cas. Pour les valeurs (Na, Aq) = 43,45 et (K, Aq) = 48,10 obtenues par Thomsen dans des conditions différentes pour les deux métaux, l'écart est, au contraire, assez considérable. Quant aux nombres donnés par Beketoff, (Rb, Aq) = 48,2 et (Cs, Aq) = 51,56, ils sont, on le voit, sensiblement trop forts.

Les chaleurs de formation des différents sels alcalins, obtenues en neutralisant l'acide par l'hydrate correspondant, devraient être corrigées d'après les nouvelles données. En réalité, comme les comparaisons ne portent que sur les différences respectives de ces nombres, on voit qu'elles ne conduiraient pas, pour le potassium et le sodium, à des conclusions différentes de celles obtenues en se servant des données de M. Joannis. Aussi ne me servirai-je des nouveaux résultats obtenus que pour la détermination des chaleurs d'oxydation.

II. — Chaleurs de formation des protoxydes alcalins.

Connaissant les chaleurs de dissolution des métaux alcalins, il ne reste plus, pour déterminer leurs chaleurs d'oxydation, qu'à mesurer les chaleurs d'hydratation de leurs protoxydes. Mais l'action de l'eau sur ces composés est si vive, qu'on ne peut songer à les projeter directement dans le calorimètre : dès qu'une parcelle touche la surface de l'eau, il se produit un dégagement de chaleur considérable, suffisant pour donner lieu à des projections de liquide. Avec des quantités un peu plus importantes de matière, on aurait une véritable explosion. Le mieux est

d'enfermer les oxydes dans une ampoule qu'on scelle après y avoir fait le vide et qu'on place au fond du calorimètre, attachée à une petite plaque d'acier servant de lest; on la brise sous l'eau au moyen d'un coup sec donné avec l'agitateur. Le verre de l'ampoule doit être suffisamment épais pour résister à la pression atmosphérique, et néanmoins assez mince pour se briser en morceaux sous le choc; si l'on se borne à briser la pointe de l'ampoule, l'eau y pénètre avec une certaine lenteur, et les premières portions se trouvant brusquement volatilisées la font éclater en projetant le liquide du calorimètre. Si l'on brise au contraire toute l'ampoule, l'oxyde se trouve en contact avec une masse d'eau relativement considérable, et la vapeur produite se condense instantanément avec un bruit sourd accompagné d'une lueur rougeâtre, mais sans projections, du moins tant qu'on n'emploie pas une trop grande quantité de matière.

L'ampoule était tarée d'abord avant l'introduction de l'oxyde, puis une fois remplie, après y avoir fait le vide et l'avoir scellée. La différence des deux pesées, augmentée de la poussée de l'air, donnait très exactement le poids de l'échantillon. Dans certaines expériences, notamment avec le cæsium dont l'oxyde s'altère avec une extrême rapidité pendant les transvasements, on produisait ce corps directement dans l'ampoule, par oxydation incomplète du métal et distillation du cæsium en excès. Dans ce cas, on pesait l'ampoule avant l'expérience, puis les débris de l'ampoule recueillis sur un filtre taré. On faisait toujours la correction de la poussée de l'air, évaluée comme il a été dit précédemment (1).

Quand l'oxyde n'était pas préparé directement dans l'ampoule, on l'y introduisait de suite après sa prépara-

(1) Au moment de la rupture de l'ampoule, il se produit une diminution de volume, par suite un dégagement de chaleur correspondant au travail de la pression atmosphérique. La correction correspondante est absolument négligeable, vu le faible volume de l'ampoule (10^{cm^3} au plus).

tion, effectuée dans un autre tube de verre qu'on n'ouvrait qu'au moment du transvasement, afin d'éviter l'action de l'humidité atmosphérique. Il ne faut pas utiliser des échantillons de protoxydes de rubidium ou de potassium préparés depuis plusieurs jours et exposés à la lumière ; dans ces conditions, en effet, ils se décomposent peu à peu avec mise en liberté de métal et formation, par conséquent, d'oxydes supérieurs ([1]). Le protoxyde de sodium ne subit une décomposition analogue que bien plus lentement ; quant à celui de cæsium, je n'ai pu jusqu'à maintenant observer le moindre signe de décomposition. Je compte revenir, du reste, plus tard sur ce sujet.

Les expériences étaient faites dans un calorimètre en platine contenant de 300^{cm^3} à 400^{cm^3} d'eau ; voici les résultats obtenus :

Masse en eau du calorimètre.	Poids de protoxyde.	Température moyenne.	Δt cor.	Q.	Moyenne.
		1° Na^2O.			
422,0	0,5330 g	20,5°	1,197°	56,6	
422,0	0,6240	19,0	1,364	57,2	
414,2	0,3320	18,0	0,733	56,4	56,5
416,2	0,4250	19,0	0,920	56,0	
412,2	0,4257	19,5	0,943	56,6	
		2° K^2O.			
468,8	0,5710	16,0	0,965	74,5	
467,5	0,8420	15,5	1,420	74,1	
419,2	0,4373	19,5	0,836	75,3	75,0
411,7	0,3440	19,0	0,672	75,6	
413,7	0,4495	20,0	0,870	75,3	
		3° Rb^2O.			
422,5	0,5133	19,5	0,522	80,3	
310,7	0,5146	19,5	0,709	80,1	
310,7	0,5390	18,0	0,739	79,7	80,0
310,7	0,6406	16,0	0,882	80,0	

([1]) C'est pour avoir négligé cette précaution que j'ai donné tout d'abord pour chaleur d'hydratation du rubidium la valeur trop élevée 83,0 (*Comptes rendus*, t. CXLV, 1907, p. 236).

Masse en eau du calorimètre.	Poids de protoxyde.	Température moyenne.	Δt cor.	Q.	Moyenne.
		4° Cs^2O.			
311,0	g 0,8963	° 19,0	° 0,849	83,25	
310,5	1,0468	17,0	0,990	84,5	
310,5	1,2437	18,0	1,165	82,0	83,2
419,6	0,6770	17,5	0,475	83,1	
421,6	0,6865	17,0	0,480	83,6	

Connaissant les chaleurs de dissolution des métaux alcalins et celles des protoxydes anhydres, on calculera facilement les chaleurs de formation de ces protoxydes.

On a, en effet,

$$(M^2, O, Aq) = 2(M, Aq) + 69^{Cal}.$$

et, par suite,

$$(M^2, O) = 2(M, Aq) + 69 - (M^2O, Aq).$$

On peut donc réunir les nombres obtenus dans le Tableau suivant :

		Na.	K.	Rb.	Cs.
(1)	(M, Aq).....	44,1	46,4	47,25	48,45
(2)	(M^2O, Aq)..	56,5	75,0	80,0	83,2
(3)	(M^2, O).....	100,7	86,8	83,5	82,7

On voit que ces nombres varient régulièrement et dans le même sens quand on range les métaux alcalins par ordre de poids atomiques croissants. Les chaleurs de dissolution des métaux et de leurs protoxydes augmentent du sodium au cæsium, tandis que les chaleurs d'oxydation décroissent.

Les déterminations de Beketoff l'avaient conduit à admettre que la chaleur d'oxydation des alcalins diminuait d'abord du sodium au rubidium, mais augmentait de nouveau avec le cæsium. C'était là une anomalie assez singulière qui écartait le cæsium du potassium et du rubidium, dont il se rapproche extrêmement par toutes ses autres propriétés chimiques. Plus tard, M. de Forcrand,

dans une étude comparative fort intéressante des alcalins et des alcalino-terreux publiée dans ce Recueil ([1]), en combinant les données de Beketoff sur les protoxydes avec les expériences de M. Joannis sur les métaux alcalins, et en corrigeant d'après ses propres expériences la valeur donnée par Beketoff pour (Na^2O, Aq), avait cru pouvoir conclure que les chaleurs d'oxydation des alcalins augmentent progressivement du sodium au cæsium. L'anomalie trouvée par Beketoff pour le cæsium disparaissait alors; mais, ainsi que le faisait remarquer M. de Forcrand lui-même, les chaleurs d'oxydation des métaux alcalins croissaient avec le poids atomique, contrairement à une règle qui est générale pour toutes les autres familles. Cette conclusion était basée sur des données en partie inexactes, et l'exception signalée pour les alcalins n'existe pas en réalité. L'examen de la ligne (3) montre bien que les chaleurs d'oxydation vont en décroissant.

On peut remarquer, de plus, que la différence entre ces nombres, d'abord très élevée pour les deux premiers (13,9), diminue rapidement. En d'autres termes, le sodium s'écarte notablement du potassium, et ceci est conforme à tout ce qu'on connaît de ses autres propriétés chimiques ou physiques. Du potassium au rubidium, au contraire, la différence est très faible (3,3), et elle devient sensiblement nulle (0,8) entre le rubidium et le cæsium.

Si l'on essaye de placer le lithium en tête de cette ligne, on trouve une chaleur d'oxydation incomparablement plus forte que pour le sodium, (Li^2, O) = 143,3 ([2]), tandis que pour la chaleur d'hydratation du métal on trouverait un nombre plus élevé que pour le sodium, (Li, Aq) = 52,76 ([3]). Le lithium s'éloigne donc de la famille des alcalins; il semble bien préférable, comme l'a montré M. de Forcrand, de le placer à côté des alcalino-terreux.

([1]) DE FORCRAND, *Ann. de Ch. et de Ph.*, 8e s., t. IX, octobre 1906.
([2]) DE FORCRAND, *Comptes rendus*, t. CXLV, 1907, p. 702.
([3]) GUNTZ; *voir* DE FORCRAND, *loc. cit.*

TRANSFORMATION DU PHOSPHORE DISSOUS;

PAR M. ALBERT COLSON.

I. — DISSOLUTION DU PHOSPHORE.

J'ai montré que certains sulfates existent sous deux états en dissolution aqueuse ([1]). L'un de ces états est en rapport avec la molécule chimique; l'autre, moins stable, se rapporte à une molécule polymérisée. Je me suis demandé si cette particularité ne se retrouverait pas dans le phosphore dont la variété rouge est considérée comme une vraie polymérisation du phosphore blanc. Cette différence de condensation des atomes ne pourrait manquer de laisser sa trace sur un solvant capable de dissoudre l'une et l'autre variété de phosphore.

D'après certains auteurs ([2]), aucun dissolvant du phosphore blanc n'agit sur le phosphore rouge. Au contraire, Schrötter a indiqué l'essence de térébenthine comme un liquide capable de dissoudre les deux variétés, et l'opinion d'un chimiste aussi habile ne pouvait être écartée sans un contrôle varié.

Tout d'abord, j'ai constaté que le térébenthène rectifié à 157° dissout le phosphore blanc. La solution saturée à 15°-18° renferme 23g de phosphore par litre; elle en contient environ 45g vers 100°, d'après mes expériences. Quant au phosphore rouge préalablement purifié par des lavages alcalins, suivis de lavages à l'eau distillée et d'une dessiccation rapide dans le vide sec, il ne se dissout pas dans le térébenthène même à la température de 150°. J'ai fait bouillir pendant 20 minutes au réfrigérant ascendant, en évitant toute rentrée d'air, 400g d'essence de térében-

([1]) *Comptes rendus*, t. CXLIV, p. 325; *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XII, 1907, p. 462.

([2]) GAUTIER et CHARPY, *Traité de Chimie*.

thine contenant 2g de phosphore rouge en suspension. Après avoir laissé déposer le solide en excès, j'ai séparé l'essence limpide et incolore vers 150°. Ni le refroidissement, ni la distillation dans le vide ne m'ont permis d'en extraire la plus légère trace de phosphore rouge.

Il importait de savoir si le térébenthène polymérisé par la chaleur restait également sans action sur le phosphore rouge. Voici les faits : à la température de 170° en tube scellé pour éviter l'action de l'air qui changerait le phosphore en oxyde phosphoreux, j'ai chauffé pendant 2 heures 0g,2 de phosphore rouge au sein de 22g de térébenthène, et j'ai retrouvé le poids initial de phosphore malgré la polymérisation partielle du solvant.

J'ai encore chauffé entre 275° et 285°, pendant 4 heures, des traces de phosphore rouge dans une masse notable (35cm³ à 40cm³) d'essence de térébenthine antérieurement chauffée ; ces traces sont restées intactes à cette température élevée aussi bien qu'à froid, vers 15°.

L'expérience montre donc que, sous aucune forme, le térébenthène n'est un dissolvant commun au phosphore blanc et au phosphore rouge.

Peut-être ne saurait-il exister de solvant commun. D'après Van't Hoff, un corps dissous est assimilable à un gaz. Si le corps à la température de la solution n'existe que sous un seul état de vapeur, la dissolution dans un solvant donné n'affectera qu'un seul état en rapport avec la molécule (1) de la vapeur.

C'est le cas du phosphore dont la densité de vapeur examinée par M. Lemoine dans les conditions les plus variées répond invariablement à la valeur P^4. De sorte que, si le phosphore rouge se dissolvait dans un solvant du phosphore blanc, il prendrait l'état en rapport avec P^4 ; il subirait, non une dissolution, mais une transforma-

(1) Je ne dis pas identique avec elle, car il est possible que plusieurs molécules dissoutes, en se juxtaposant sur 1mol de solvant, par exemple, changent la valeur de la constante cryoscopique.

tion indispensable pour l'amener au même état que la variété blanche dissoute.

Phosphore neige. — Dans toutes les dissolutions térébenthiniques faites à l'abri de l'air, surtout quand la saturation a été réalisée au-dessous de 50°, il se dépose par refroidissement lent du phosphore blanc de neige, cristallisé, fusible à 45°, ayant toutes les propriétés du phosphore.

Même quand le solvant a été porté à 280°, sans apparition de phosphore rouge, le solide dissous se dépose par refroidissement sous cet aspect neigeux. Ce fait démontre que la dissolution du phosphore dans la térébenthine se comporte comme toute dissolution de corps plus solubles à chaud qu'à froid.

Quant à la forme particulière du phosphore déposé, elle me paraît identique à celle que M. Christomanos a obtenue en précipitant par des acides le phosphore dissous dans la benzine, quoique M. Christomanos ait insisté sur l'état amorphe de son phosphore neigeux ([1]), tandis que celui que j'obtiens est nettement cristallin.

II. — Transformation du phosphore dissous.

Des expériences de M. G. Lemoine, et de celles de MM. Troost et Hautefeuille, il résulte qu'entre 240° et 280° le phosphore blanc isolé se transforme intégralement, sans réciprocité, en phosphore rouge, attendu que le phosphore rouge vers 280° n'émet pas de vapeur, *n'a pas de tension de transformation*. Comme les tensions de vapeur n'interviennent pas dans les phénomènes de dissolutions, on peut se demander si le phosphore dissous reste encore susceptible d'être transformé en variété rouge.

Lorsqu'on chauffe pendant environ 4 heures, vers 250°, soit des dissolutions de phosphore, soit même du phos-

([1]) *Congrès de Rome,* t. I, p. 675.

phore blanc en excès au contact d'essence de térébenthine, on ne constate aucune transformation. Il semble donc que la dissolution, ou simplement la présence d'un dissolvant, s'oppose à la transformation, malgré la pression du dissolvant qui s'ajoute à la pression de vapeur du phosphore blanc à 250°.

Pour mettre ce fait hors de doute et éliminer toute différence de température, j'ai employé le dispositif suivant qui m'a été suggéré par M. Lemoine. Au sein d'une dissolution térébenthinique saturée de phosphore vers 20°, j'ai placé deux tubes scellés ; le premier contenait du phosphore blanc au-dessus duquel j'avais fait le vide tout en le chauffant vers 100°; l'autre renfermait un excès de phosphore blanc ($1^g,5$) en contact avec 10^{cm^3} de térébenthène. Le tout ayant été porté à 250°, j'ai constaté que le phosphore placé dans le vide rougit d'abord.

Dans une autre expérience, j'ai maintenu pendant 3 heures une température de 265° et trouvé le même résultat. Donc *l'action d'un dissolvant ralentit la transformation du phosphore blanc en sa variété rouge. Toutefois elle ne l'empêche pas nécessairement.* Je vais le prouver.

A cet effet, j'ai prolongé l'action de la température, ainsi que M. Lemoine l'avait fait pour montrer le point faible des expériences d'Hittorff. Dans ces conditions, le phosphore rouge apparut, augmentant avec la durée du chauffage.

Une élévation de température accélère d'ailleurs la transformation. Au lieu d'indiquer le détail de ces expériences qui feraient double emploi avec celles qui suivent, j'établirai d'abord systématiquement que : *pour des solutions au même degré de concentration, la transformation commence d'autant plus tôt que la température est plus élevée.*

Il me suffira pour cela de constater que l'essence de térébenthine saturée de phosphore à 15° reste limpide après

50 heures de chauffage à 230°-235°, tandis qu'une solution identique donne un abondant dépôt de phosphore rouge, quand on la maintient 8 ou 10 heures vers 285°.

Cela reste vrai quand au lieu de térébenthène on prend un autre dissolvant, par exemple le sulfure de carbone. Une solution phosphorée à 90g ou 95g par litre reste limpide après avoir subi pendant 30 heures la température de 240°, tandis qu'une autre solution sulfocarbonique à 90g par litre se trouble en 15 heures à la température de 260°.

Pour compenser la pression du sulfure de carbone, je chauffais les tubes dans un vase clos contenant de l'eau.

Effet de la concentration. — *A température constante, plus une dissolution est concentrée, plus vite elle arrive au point où la transformation commence.*

Voici, en effet, quelques Tableaux d'expériences faites vers 250°-260° :

Solutions.		Par litre.	Vitesses de transformation au bout de 15 h.	40 h.	50 h.	55 h.
Même enceinte.	Sulfocarbon.	g 90	dép. jaune	dép. rouge	»	»
	Térébent ...	25	rien	rien	rien	précip. roug
	» ...	20	»	»	»	trouble jaun
Térébenthinique........		12	»	»	»	rien
Sulfocarbonique........		45	»	»	»	?

La solution térébenthinique à 12g par litre, portée de 260° à 290° et maintenue pendant 10 heures aux environs de 285°-290°, a donné un notable dépôt rouge. Or, l'effet d'une température de 285° agissant pendant 8 à 10 heures, est à peu près identique à l'effet d'une température de 260° agissant pendant 52 heures. De sorte que la durée θ du chauffage qui provoque les débuts de la transformation est à peu près en raison inverse de la concentration M [1].

---

[1] Nous venons d'étudier aussi l'action de la température T. En appelant T_0 la température à partir de laquelle la chaleur reste sans

Voici une autre expérience faite sur trois tubes juxtaposés dans un même bain :

A 220°-225°, au bout de 4 heures :

Du phosphore blanc dans le vide est devenu rouge,
Une dissolution de 150^g P dans 100^g CS^2 est devenue vermillon,
» de 125^g » » » orangée.

La couleur étant en rapport avec la masse transformée, on voit apparaître sur les dissolutions concentrées les effets ci-dessus constatés sur les dissolutions étendues. Le phosphore dans le vide se transforme plus vite qu'en solutions malgré l'énorme pression du sulfure de carbone.

Remarquons qu'en opérant à 440°, M. Lemoine a aussi constaté que plus la vapeur est dense, plus vite elle se transforme. La concentration moléculaire joue donc le même rôle dans le cas des vapeurs et dans le cas des dissolutions. De sorte que je me suis demandé s'il n'y avait pas identité entre la transformation des vapeurs et celle des dissolutions. J'ai pu m'assurer que non. Puisque le phénomène n'est pas réversible, ainsi qu'on l'a vu dans la première Partie de ce Travail, la vitesse de transformation suffit pour le caractériser. Or, une solution à 20^g de phosphore par litre se transforme moins vite qu'une vapeur phosphorée à 20^g par litre, toutes choses égales. Cette affirmation résulte des observations suivantes :

Un ballon vide d'air renfermant 20^g de phosphore par litre est placé dans un bain d'huile à côté d'un tube scellé renfermant une dissolution térébenthinique à 20^g par litre. Après 17 heures de chauffage à 220°-225°, la solution n'est pas altérée ; mais on remarque sur la paroi

effet, on a approximativement $\frac{1}{\theta} = KM(T - T_0)$. La constante K caractérise le dissolvant. Or je me suis aperçu, après avoir terminé les essais consignés ci-dessus, que la nature du solvant a parfois une énorme influence. Ainsi $0^g,9$ de phosphore dans 20^{cm^3} de benzoate d'éthyle ne sont pas transformés par 100 heures de chauffage à 290°.

supérieure du ballon des dépôts de phosphore rouge. Cependant, la plus grande partie du phosphore était restée dans le tube qui avait servi à l'introduction du phosphore. Par conséquent, c'est sous une tension notablement inférieure à celle que donnerait la vaporisation de 20g de phosphore par litre que la variété rouge a pris naissance, loin des germes du phosphore rouge restés dans le tube introducteur.

Il serait possible que, par suite de faibles variations de température, la vapeur ait déposé des gouttelettes sur la paroi supérieure immergée dans l'huile, et que la transformation observée soit celle des gouttelettes liquides et non pas celle de la vapeur. Pour trancher ce point douteux, j'ai mis dans le même bain d'huile un ballon scellé sous le vide à la température de 100°, et un tube vertical scellé pareillement, après avoir mis dans l'un et l'autre vase une quantité de phosphore correspondant à 20g par litre. Puis j'ai chauffé progressivement jusqu'à 260°, en mettant 1 heure pour passer de 240° à 260°. Dans ces conditions, le phosphore rouge était répandu sur toute la surface intérieure du ballon et il s'élevait en couches décroissantes depuis le bas du tube jusqu'à mi-hauteur environ, dans le sens de l'ascension de l'huile chaude.

La transformation des vapeurs commence donc bien plus tôt que celle des dissolutions, toutes choses égales.

Transformation intrinsèque. — Jusqu'ici j'ai cherché surtout à estimer *grosso modo* la période qui précède la transformation elle-même, c'est-à-dire à mesurer le temps nécessaire à la préparation de l'isomération.

On peut se demander si la transformation se fait plus rapidement dans les solutions concentrées que dans les solutions étendues. Cela ne me paraît pas douteux. Voici un exemple : une solution térébenthinique à 40g par litre faite à chaud, est chauffée à côté d'une solution à 15g par litre. Au bout de 10 heures à 285°, je recueille dans le premier cas 29g,5 de phosphore rouge ; il reste 10g,5 en

dissolution ; au contraire, la solution à 15g n'est pas sensiblement altérée.

Nature du dépôt. — Le phosphore déposé, jaune et amorphe au début de la précipitation, devient vermillon, puis rouge brique surtout au sortir des solutions concentrées.

Sa densité augmente à mesure qu'on multiplie et qu'on varie les lavages (emploi de CS^2, lessives alcalines, alcool, etc.). Celle d'un échantillon préparé à 265° oscille autour de la valeur 2,094. Ces variations s'expliquent par la présence d'impuretés que l'odorat perçoit nettement et sur lesquelles nous reviendrons, peut-être aussi par une certaine tendance à la cristallisation.

Action de la lumière solaire. — J'ai exposé à la lumière, dans des conditions identiques, deux tubes dont l'un contient une dissolution de phosphore à 18 pour 100 dans l'essence de térébenthine, et l'autre une dissolution à 25 pour 100 dans le même liquide. Au bout de quelques semaines, le premier avait fourni un dépôt jaune, le second un dépôt rouge très marqué. Ce sont donc encore les solutions les plus concentrées qui s'altèrent le plus rapidement par la lumière. Même, des dissolutions moins concentrées se troublent au début, puis ne s'altèrent plus au Soleil.

RÉSUMÉ.

En remplaçant la notion de tension de vapeur par la notion plus générale de concentration, la transformation irréversible des dissolutions de phosphore blanc en variété rouge suit des lois analogues à celles de la transformation des vapeurs de phosphore. En particulier, pour les dissolutions comme pour les vapeurs de phosphore blanc, la transformation en variété rouge est d'autant plus rapide, soit par la chaleur, soit par la lumière, que la concentration est plus grande, c'est-à-dire qu'il y a plus de molécules par litre.

CAUSES DE LA TRANSFORMATION.

Ayant relié le cas du phosphore dissous au cas des vapeurs, il semble que la question soit close; mais la longue préparation de 50 heures que semble nécessiter la transformation du phosphore dissous, sous l'influence d'une température de 260°, soulève un nouveau problème plus délicat.

Si le phosphore blanc était réellement un corps en faux équilibre, cet état instable devrait cesser aussitôt qu'on détruit le frottement moléculaire et devrait retourner progressivement à la forme définitive, le phosphore rouge. C'est, en effet, ce qui se passe pour les corps en sursaturation, c'est-à-dire pour le type de faux équilibre, le plus comparable aux phénomènes que j'étudie. Dans la sursaturation : 1° le mode de décalage (c'est-à-dire la précipitation des molécules sursaturantes) est indépendant de la nature du solvant et du nombre de molécules en faux équilibre; 2° le décalage effectué, celles-ci se meuvent toutes, et se précipitent irrésistiblement quel qu'en soit le nombre.

Ce phénomène est incontestablement comparable au frottement.

Au contraire, dans le cas du phosphore dissous, la température qui décale une solution térébenthinique à 40^g par litre n'agit de la même façon ni sur une solution plus étendue, ni sur une solution sulfocarbonique au même taux. De plus, le décalage ayant été effectué, le précipité s'accélère d'abord, puis diminue et finalement devient peu sensible quand le taux de la dissolution s'abaisse au-dessous de 10^g par litre; enfin, les différences d'aspect du précipité et son odeur persistante n'indiquent pas une simple précipitation.

Bref, l'allure de la transformation allotropique n'est pas celle du phénomène physique, et elle me paraît plus

conforme à une action chimique qu'à une action mécanique basée sur des déplacements moléculaires.

Supposons, en effet, que le phosphore dissous réagisse sur le térébenthène. L'action sera d'autant plus rapide que la température sera plus élevée; puis, lorsque le composé résultant sera en assez grande quantité pour réagir sur lui-même, conformément à une équation classique telle que $P^4H^2 = 4P + 2H$, l'hydrogène provenant de la séparation du phosphore rouge $4P$ réagira sur une nouvelle quantité de phosphore dissous régénérant le composé P^4H^2, et renouvellera ainsi le cycle de la transformation.

Pendant que ce cycle s'effectue, la réaction initiale qui a produit P^4H^2 continue, de sorte que le dépôt de phosphore rouge augmenterait d'une façon continue si le phosphore dissous restait en quantité invariable.

Mais cette quantité diminue évidemment à mesure de la production du phosphore rouge, et il arrive un moment où l'hydrogène résultant de la transformation $P^4H^2 = 4P + 2H$ ne rencontre plus le phosphore blanc raréfié. Alors la vitesse de transformation diminue.

Cette explication concorde absolument avec toutes les particularités de l'expérience. Non seulement on constate que la vitesse de transformation passe par un maximum, mais en ouvrant les tubes, on se trouve en présence de gaz phosphorés en petite quantité et d'hydrogène libre.

D'autre part, en introduisant dans les tubes, avant de les fermer à la lampe, une petite quantité de gaz PH^3, la transformation commence beaucoup plus vite et à bien plus basse température. Elle est très nette parfois au bout de 3 heures à la température de 230°, tandis que sans phosphure gazeux elle ne se ferait pas avant 100 heures à 230°.

A cette preuve indirecte s'ajoute d'autres faits :

Nous avons vu que le phosphore rouge déposé d'une solution pure dans le térébenthène était toujours odo-

rant. Si l'on chauffe ce corps dans le vide, on en extrait par la trompe à mercure un gaz phosphoré très odorant, dont le volume est à peu près celui du corps solide générateur; parfois aussi on trouve des traces d'un corps jaune (probablement un phosphure solide) qui s'accumule à la partie supérieure de la trompe.

La présence de ces composés phosphorés dans le phosphore rouge confirme bien l'existence de corps intermédiaires entre la variété blanche et la variété rouge du phosphore.

Si, maintenant, nous substituons au térébenthène un dissolvant oxygéné, de façon que le phosphore dissous, au lieu de se porter sur l'hydrogène, tende à satisfaire son affinité pour l'oxygène, la marche de la transformation sera absolument ralentie, dans notre hypothèse, car, alors, il ne se fera plus de phosphure. Effectivement, j'ai pu augmenter jusqu'à 40^g par litre le taux des dissolutions, et chauffer pendant 100 heures à 290°-295° une dissolution de phosphore dans le benzoate d'éthyle rectifié, sans obtenir de dépôt de phosphore rouge dans le liquide. En portant la température à 310°-315° pendant 25 heures, j'ai observé le même résultat négatif, avec le benzoate d'éthyle ou avec celui d'amyle (1), quoique à certain moment la température ait atteint 330°.

En résumé, on ne peut admettre que la formation du phosphore rouge résulte de l'instabilité du phosphore blanc et qu'elle est régie par les lois des faux équilibres. Il semble, au contraire, résulter de mes expériences que le phosphore blanc forme avec l'hydrogène, ou avec le solvant, des composés dont la destruction fournit la variété rouge. En d'autres termes, le phénomène est purement chimique et ne consiste pas en un simple glisse-

(1) Avec le benzoate d'éthyle, il faut ouvrir les tubes de temps à autre pour laisser échapper l'éthylène qui se forme; mais avec le benzoate d'amyle on peut chauffer continuellement.

ment moléculaire concourant à la formation d'un autre groupement moléculaire.

Ce résultat s'applique au phosphore dissous; mais il n'est pas démontré qu'il s'étende au phosphore libre. Sans doute, la paroi de verre émet des gaz réducteurs qui, même après une action prolongée de la trompe à mercure, exercent à chaud leur action sur l'oxyde de cadmium, comme je l'ai constaté en étudiant le déplacement réciproque des métaux (*Comptes rendus*, t. CXXIX, p. 827). Sans doute aussi, dans la fabrication industrielle du phosphore rouge, la transformation n'est jamais totale; elle semble cesser quand toutes les impuretés ont été éliminées et que le phosphore blanc est en quelque sorte dans une gaine de phosphore rouge. Mais ces présomptions, en faveur du rapprochement des deux genres de phénomènes, ne constituent pas des preuves suffisantes.

Remarquons enfin que si l'iode active, comme on sait, la transformation du phosphore pur, l'hydrogène et d'autres corps PH^3, H^2S, HI, ... activent la transformation du phosphore dissous.

NOUVELLES RECHERCHES SUR LES ACIDES PHOSPHORIQUES : HYDRATES ET POIDS MOLÉCULAIRES;

PAR M. H. GIRAN.

I. HYDRATES. — Je me suis proposé de rechercher quels étaient les hydrates formés par les trois acides phosphoriques en déterminant les points de solidification commençante des mélanges d'eau avec chacun de ces trois composés et construisant les courbes représentatives des résultats.

Acide orthophosphorique. — La courbe que j'ai pu, dans ce cas, construire entièrement part de $+41°,75$,

point de fusion de PO^4H^3 déterminé par M. Berthelot (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XIV, p. 441), présente deux minima, à + 22°,5 et à — 81°, et un seul maximum à + 29°. Les minima caractérisent deux eutectiques, dont les compositions correspondraient aux formules $PO^4H^3 + 0,135\,H^2O$ pour le premier qui fond à + 22°,5, et $PO^4H^3 + 3,205\,H^2O$ pour le second dont le point de fusion est à — 81°. L'unique maximum montre qu'il existe un seul hydrate de l'acide orthophosphorique; la composition du mixte est alors représentée par la formule $PO^4H^3 + \frac{1}{2}H^2O$; c'est l'hydrate de Joly.

Ce chimiste avait trouvé, pour cet hydrate, un point de fusion (+ 27°) un peu inférieur à celui que j'ai obtenu.

Acide pyrophosphorique. — La forme de la courbe est semblable à celle de l'acide orthophosphorique. Elle commence à + 61°, point de fusion de l'acide pur déterminé par mes recherches antérieures (1), et possède deux minima; il existe donc deux eutectiques, qui peuvent être représentés par les formules

$$P^2O^7H^4 + 1,25\,H^2O \quad \text{fusible à } + 23°$$

et

$$P^2O^7H^4 + 6,87\,H^2O \quad \text{qui fond à } - 75°.$$

Toutefois, pour ce dernier, les indications relatives à sa composition et à son point de fusion ne sont qu'approximatives, car il m'a été impossible de déterminer expérimentalement les températures de solidification des mélanges compris entre

$$P^2O^7H^4 + 5,30\,H^2O \quad \text{et} \quad P^2O^7H^4 + 7,50\,H^2O.$$

Lorsque la composition du mixte est entre ces deux limites, celui-ci se prend, par le refroidissement, en une masse vitreuse, ressemblant à de l'acide métaphosphorique, mais se refuse absolument à cristalliser.

Les deux branches de courbe, prolongées au delà de

(1) GIRAN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XXX, p. 242.

ces deux limites expérimentales, se coupent en un point dont les coordonnées indiquent la composition et le point de fusion du second des deux eutectiques.

Enfin, la courbe possède un seul maximum, un peu moins nettement accusé que dans le cas de l'acide orthophosphorique. L'acide pyro forme donc, comme l'acide ortho, un seul hydrate; sa formule est $P^2O^7H^4 + 1,5H^2O$; il fond à $+26°$.

J'ai isolé cet hydrate en soumettant à une température voisine de 0° un mélange d'acide pyro et d'eau possédant la même composition; ce mélange se transforme lentement en aiguilles cristallines qui sont peu stables et se changent, au bout de peu de temps, en acide orthophosphorique. J'ai pu cependant mesurer sa chaleur de dissolution, ce qui m'a donné

$$[P^2O^7H^4 + 1,5\,H^2O]_{sol.} + aq. = P^2O^7H^4_{diss.} + 4^{Cal},49,$$
$$[P^2O^7H^4 + 1,5\,H^2O]_{liq.} + aq. = P^2O^7H^4_{diss.} + 7^{Cal},63,$$

d'où l'on déduit, connaissant la chaleur de dissolution de $P^2O^7H^4$ solide que j'ai mesurée antérieurement (1) ($P^2O^7H^4_{sol.} + aq. = P^2O^7H^4_{diss.} + 7^{Cal},93$),

$$P^2O^7H^4_{sol.} + 1,5\,H^2O_{liq.} = [P^2O^7H^4 + 1,5\,H^2O]_{sol.} + 3^{Cal},44,$$

soit $+2^{Cal},30$ pour la fixation d'une seule molécule d'eau liquide, et

$$P^2O^7H^4_{sol.} + 1,5\,H^2O_{sol.} = [P^2O^7H^4 + 1,5\,H^2O]_{sol.} + 1^{Cal},34,$$

soit $+0^{Cal},90$ pour une seule molécule d'eau solide.

Joly avait trouvé (*Comptes rendus*, t. C, 1885, p. 447) pour son hydrate

$$[PO^4H^3 + 0,5\,H^2O]_{sol.} + aq. = PO^4H^3_{diss.} + 0^{Cal},14$$

et

$$[PO^4H^3 + 0,5\,H^2O]_{liq.} + aq. = PO^4H^3_{diss.} + 3^{Cal},78,$$

d'où l'on peut déduire, en faisant intervenir la chaleur de

(1) GIRAN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XXX, p. 243.

dissolution de PO^4H^3 donnée par Thomsen [1]

$$(PO^4H^3_{sol.} + aq. = PO^4H^3_{diss.} + 2^{Cal},69):$$

$$PO^4H^3_{sol.} + 0,5\,H^2O_{liq.} = [PO^4H^3 + 0,5\,H^2O]_{sol.} + 2^{Cal},55,$$

soit $+\,5^{Cal},10$ pour la fixation d'une molécule d'eau liquide, et

$$PO^4H^3_{sol.} + 0,5\,H^2O_{sol.} = [PO^4H^3 + 0,5\,H^2O]_{sol.} + 1^{Cal},85,$$

soit $+\,3^{Cal},70$ pour une molécule d'eau solide.

L'hydrate pyrophosphorique est donc moins stable que l'hydrate orthophosphorique.

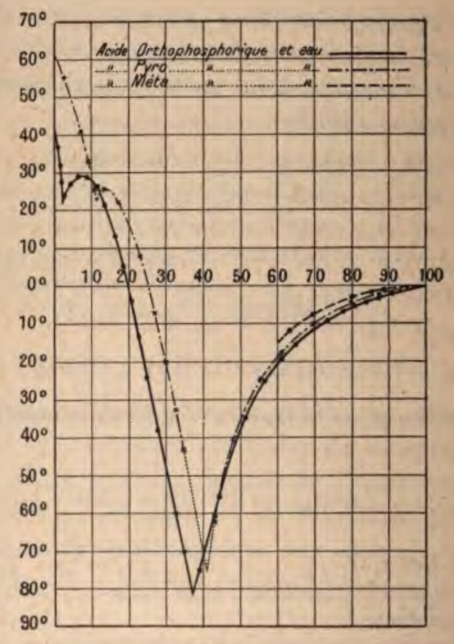


Fig. 1.

Acide métaphosphorique. — Je n'ai pu déterminer, dans ce cas, qu'une très faible portion de la courbe, correspondant à des mélanges contenant plus de 63 pour 100

(1) THOMSEN, *Thermochem. Untersuch.*, t. II, p. 212.

d'eau. Les liqueurs plus riches en acide méta se prennent, par le refroidissement, en une masse vitreuse, incristallisable, et, de plus, les dissolutions un peu concentrées s'altèrent très rapidement, d'autant plus que leur préparation exige toujours un certain temps, à cause de la grande lenteur avec laquelle se dissout l'acide métaphosphorique.

Il est donc impossible de reconnaître, par cette méthode, quels sont les hydrates de cet acide, ainsi que les eutectiques qu'il forme avec l'eau.

II. Poids moléculaires. — J'ai déterminé les poids moléculaires des trois acides phosphoriques en les cryoscopant dans l'acide acétique.

Acide métaphosphorique. — En solution acétique, le poids moléculaire de l'acide méta diminue avec le temps et tend vers une limite qui est d'autant plus faible que la dissolution est plus étendue.

L'expérience a donné les résultats suivants :

a. Dissolution contenant $1^g,022$ d'acide méta pour 100^g d'acide acétique (¹) :

Temps (²).	1^h	5^h	29^h	55^h	79^h
PM.......	343,5	275	185	170	166

b. Dissolution contenant $0^g,804$ d'acide méta pour 100^g d'acide acétique :

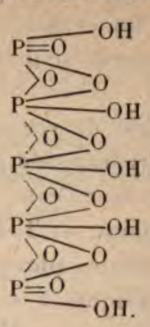
Temps....	1^h	$5^h 30^m$	32^h	57^h	82^h
PM.......	330	241	156,5	142,5	139

Les courbes qui représentent ces résultats, prolongées

(¹) L'acide méta se dissout très lentement dans l'acide acétique. Dans le but d'activer cette dissolution, et afin de pouvoir faire une détermination cryoscopique au bout d'un temps aussi court que possible, je plaçais dans un flacon une certaine quantité d'acide acétique en présence d'acide méta préparé par calcination de l'acide ortho. Le flacon était ensuite soumis à une agitation énergique pendant 1 heure environ et la dissolution obtenue était cryoscopée aussitôt. Un dosage ultérieur faisait connaître la quantité de PO^3H qu'elle contenait.

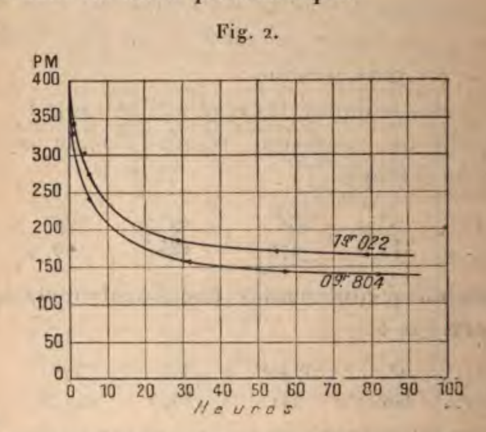
(²) On a pris comme origine des temps le temps moyen entre le commencement et la fin de la dissolution.

jusqu'au temps $t = 0$, aboutissent nettement à un poids moléculaire égal à 400, c'est-à-dire 5 fois $PO^3H = 80$. La formule de l'acide métaphosphorique est donc $(PO^3H)^5$; on peut lui attribuer la constitution suivante :



Ce serait donc un acide pentabasique.

Fig. 2.



Acide pyrophosphorique. — On trouve encore ici un poids moléculaire qui diminue quand le temps augmente et qui tend vers une limite d'autant plus faible que la dilution est plus grande.

Quand on emploie l'acide pyro liquide, la dissolution est instantanée; on peut donc faire des mesures cryoscopiques peu de temps après, ce qui précise mieux l'allure de la courbe au voisinage du temps zéro, et, en outre, ce temps zéro est plus nettement défini.

Les résultats expérimentaux ont été les suivants :

a. 13g,558 d'acide pyro *liquide* dans 100g d'acide acétique :

Temps..	1h	2h30m	19h	41h	67h	91h	118h
PM.....	468	448	367	332,5	320,5	313	310

b. 10g,386 d'acide pyro *liquide* dans 100g d'acide acétique :

Temps..	30m	3h	18h	42h	68h	92h	116h
PM.....	475	405	315	285	271	267	264

c. 3g,6326 d'acide pyro *liquide* dans 100g d'acide acétique :

Temps....	1h	6h	28h	53h	78h	102h
PM.......	325	241	197	191	186	184

En représentant ces résultats par des courbes, on constate qu'elles indiquent toutes, au temps zéro, un poids moléculaire égal à 534, soit trois fois $P^2O^7H^4 = 178$.

L'acide pyro liquide possède donc une molécule triple $(P^2O^7H^4)^3$.

Même résultat avec l'acide pyro solide; dans ce cas, l'expérience est plus difficile, parce que l'acide solide se dissout très lentement dans l'acide acétique. Il faut agiter énergiquement, pendant assez longtemps, un poids connu d'acide pyro en morceaux, en présence de l'acide acétique, pour obtenir une dissolution complète.

L'expérience a donné :

Dissolution contenant 5g,725 d'acide pyro *solide* pour 100g d'acide acétique :

Temps....	4h	9h	26h	54h	80h	105h
PM.......	336	297,1	257,6	240,6	232,5	228

La courbe correspondante tend vers la même ordonnée à l'origine que celles qui ont été obtenues avec l'acide liquide.

L'acide pyro solide possède donc la même condensation moléculaire que l'acide liquide. Le poids moléculaire

limite dû à la dilution est également du même ordre de grandeur que celui que donnerait une solution acétique de même concentration préparée avec de l'acide pyro liquide.

On peut représenter l'acide pyrophosphorique, solide ou liquide par la formule de constitution suivante :

$$
\begin{array}{l}
\qquad P\equiv(OH)^4 \\
\qquad\quad \rangle O \\
O = P - OH \\
\qquad\ \vdots \\
O = P - OH \\
\qquad\quad \rangle O \\
\qquad P\equiv(OH)^4.
\end{array}
$$

Il serait, par conséquent, dodécabasique.

Fig. 3.

Acide orthophosphorique. — J'ai obtenu les résultats suivants :

a. Solution contenant $7^g,906$ d'acide ortho *liquide* dans 100^g d'acide acétique :

Temps.....	30^m	17^h	47^h
PM	128,5	128,0	127,1

b. Solution contenant $7^g,4676$ d'acide ortho *liquide*

dans 100g d'acide acétique :

Temps............	30m	24h
PM..............	127,2	126,3

c. Solution contenant 3g,8805 d'acide ortho *liquide* dans 100g d'acide acétique :

Temps............	30m	20h
PM..............	124,5	122,5

d. Solution contenant 1g,8798 d'acide ortho *liquide* dans 100g d'acide acétique :

Temps............	30m	8h
PM..............	115,4	111,9

e. Solution contenant 3g,779 d'acide ortho *solide* dans 100g d'acide acétique :

Temps............	30m	18h
PM..............	122,3	120,3

On voit que, dans le cas de l'acide orthophosphorique, le poids moléculaire varie peu avec le temps. Les résultats obtenus sont tous compris entre le poids moléculaire normal $PO^4H^3 = 98$ et le poids moléculaire doublé $(PO^4H^3)^2 = 196$. On peut les interpréter en admettant que, dans ces expériences, la limite est très rapidement atteinte. Cette hypothèse est d'ailleurs une conséquence de la forme même des courbes, d'où il résulte évidemment que, dans les premiers moments de la dissolution, la vitesse de dépolymérisation est bien plus grande pour l'acide pyro que pour l'acide méta; il est donc naturel de penser qu'elle est encore plus rapide pour l'acide ortho.

Il résulte, en tout cas, de l'expérience :

1° Que la condensation moléculaire de l'acide ortho est la même à l'état liquide et à l'état solide;

2° Que cette condensation est certainement supérieure à l'unité.

D'autre part, il est logique de penser que la diminution de condensation moléculaire qu'on observe en passant de

l'acide méta à l'acide pyro, doit continuer à se produi
lorsqu'on passe de l'acide pyro à l'acide ortho; ce derni
doit donc avoir une condensation inférieure à trois, p
conséquent égale à deux.

L'acide orthophosphorique solide ou liquide devra doi
être représenté par la formule $(PO^4H^3)^2$ ou

$$\begin{array}{c} P\equiv(OH)^3 \\ O \quad O \\ P\equiv(OH)^3. \end{array}$$

Il est donc hexabasique.

Le sel monobasique

$$\begin{array}{c} ONa \\ P=(OH)^2 \\ O \quad O \\ P\equiv(OH)^3 \end{array}$$

de cet acide hexabasique est connu; il est constitué par
petits cristaux déliquescents qui prennent naissance à
surface des bâtons d'acide métaphosphorique du co
merce conservés dans des flacons imparfaitement bouch

Le sodium provient de la soude qu'on incorpore
l'acide méta commercial pour lui donner plus de cons
tance. Zettnow (1) avait considéré ce corps comme éta
de l'acide pyrophosphorique cristallisé.

J'ai montré (2) qu'il contenait du sodium et que sa fo
mule était celle que je viens d'indiquer. Je le considér
alors comme un *diorthophosphate monosodique;* c'e
en réalité, le véritable *orthophosphate monosodique.*

(1) ZETTNOW, *Ann. de Poggendorff*, t. CXLV, p. 643.

(2) GIRAN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XXX, p. 239.

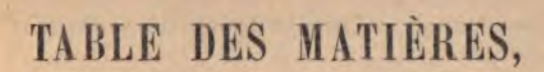


TABLE DES MATIÈRES,

TOME XIII (8e SÉRIE).

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XIII DE LA 8e SÉRIE.



40870 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS, quai des Grands-Augustins, 55.

